

**ПРОБЛЕМЫ
ОПТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И
БИОФОТОНИКИ**

OPTICAL PHYSICS AND BIOPHOTONICS

**ПОСВЯЩАЕТСЯ СТОЛЕТИЮ
САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ

Материалы 12-ой Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофизике

23 - 26 сентября 2008 года
Саратов

СБОРНИК ПОСВЯЩЕН СТОЛЕТИЮ
САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«Новый ветер»
2009

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

П78 Проблемы оптической физики и биофотоники: Материалы 12 – ой Междунар. Молодежной научн. Школы по оптике, лазерной физике и биофотонике. – Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2009. – 234 с.: ил

В сборник вошли конспекты лекций и краткие доклады участников 12 – ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, организованной и проведенной в Саратове в сентябре 2008 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,
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 08-02-06152-г),
Российского отделения Международного общества по оптической технике (SPIE),
Научно – образовательного центра «Нелинейная динамика и биофизика» Саратовского государственного
университета
(грант CRDF RUX0-006-SR-06-BG8206)*

*Издание осуществлено при финансовой поддержке Научно – образовательного центра «Нелинейная динамика
и биофизика» Саратовского государственного университета (грант CRDF RUX0-006-SR-06-BG8206)*

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Работа выполнена в авторской редакции
Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Материалы 12 – ой Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофотонике

Отв. за выпуск Г.В. Симоненко
Технический редактор Перепелицина О.А. Корректор Лакодина Н.А.
Оригинал – макет подготовила Е.С. Кириллова

Подписано в печать 25.02.2009. Формат 60×84 ½. Бумага офсетная
Гарнитура Times New Roman Cyt. 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 – 085- 1

© Саратовский государственный университет, 2009

N.G. Chernyshevsky Saratov State University

OPTICAL PHYSICS AND BIOPHOTONICS

Proceedings of 12th Annual International School for Young Scientists and Students on Optics, Laser
Physics & Biophotonics

Dedicated to the Centenary Anniversary of Saratov State University

23 – 26 September 2008
Saratov, Russia

«Novyi Veter» Press
2009

Optical Physics and Biophotonics: Proceedings of 12th Annual International School for Young Scientists and Students on Optics, Laser Physics & Biophotonics. – Saratov: «Novyi Veter», 2009. – 234 p.: figs

The Proceeding includes abstracts of lectures and brief reports of participants of 12th Annual International School for Young Scientists and Students on Optics, Laser Physics & Biophotonics organized in Saratov in September 2008.

For researchers, postgraduate and undergraduate students of physical departments of universities specializing in the field of optics, laser physics, optical technologies in biophysics and medicine, spectroscopy and optoelectronics.

Editorial Board:

V.V. Tuchin (editor), PhD, DSc

V.L. Derbov, PhD, DSc,

V.P. Ryabukho, PhD, DSc, D.A. Zimnyakov, PhD, DSc,

G.V. Simonenko (executive secretary), PhD

*International School for Young Scientists was organized at the financial support of
RFBR (grant 08-02-06152-э),
International Society for Optical Engineering (SPIE),
Research – Educational Center “Nonlinear Dynamics and Biophysics” of Saratov State University
(grant CRDF RUX0-006-SR-06-BG8206)*

*Proceeding is published at the financial support of Research – Educational Center “Nonlinear Dynamics and
Biophysics” of Saratov State University (grant CRDF RUX0-006-SR-06-BG8206)*

«Novyi Veter» Press
Printed by «Novyi Veter» Ltd.

ISBN 978 – 5 – 98116 – 085- 1

© Saratov State University, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ	
Response Variable Transform method for concentration measurement with near-infrared spectroscopy in high scattering backgrounds Dan Peng, Huijuan Zhao, Kexin Xu	11
Laser Speckle Imaging for the Quantitative Assessment of Flow Velocity Donald D. Duncan, Sean J. Kirkpatrick, James C. Gladish, & Sawan A. Hurst	16
Study of INS-1E insulinoma cells using autofluorescence imaging J. Kirchnerova, M. Uherek, P. Topor, V. Strbak and D. Chorvat jr.	23
Characterization of dental composite curing using dynamic light scattering Elaine M. Wells-Gray, Sean J. Kirkpatrick, Donald D. Duncan and Ron L. Sakaguchi	29
Обработка сигналов в оптической когерентной томографии с использованием рекурсивной обратной свертки М.А. Волинский	33
Опыт лазерофотокоагуляции кровоточащей язвы желудка и двенадцатиперстной кишки Ю.Г. Шапкин, С.В. Капралов, В.А. Гришаев, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин	37
Модель проницаемости дентина Н.А. Трунина, В.Л. Дербов, В.В. Тучин, Г.Б. Альтшулер	42
Исследование оптического просветления дентина Н.С. Герасимова, Э. А. Генина, Трунина Н.А., А. Н. Башкатов, В.И. Кочубей, В.В. Тучин	47
Моделирование влияния возрастных изменений структуры коллагеновых тканей на их оптическую анизотропию А.Д. Михайлова, Д.А. Зимняков	54
Проточный метод регистрации реакции агглютинации эритроцитов in vitro на основе кросскорреляционного анализа Ю.А. Ганилова, В.А.Дубровский, С.С. Ульянов	60
Регистрация агглютинации эритроцитов на основе математической обработки цифровых фотографий К.Н. Дворецкий, А.А. Долмашкин, В.А. Дубровский	63
Моделирование влияния эпидермиса на перенос света и тепла в кожном покрове В. В. Барун, А. П. Иванов, И. В. Васильковский, С. М. Кватернюк, В. Г. Петрук	69
Спектральные особенности распространения света в морской воде с сильно поглощающими водорослями В. В. Барун, А. П. Иванов, И. В. Васильковский, С. М. Кватернюк, В. Г. Петрук	78
Фотостарение Г.Ф. Пронченкова, С.А. Шишова	85
ОПТИКА РАССЕИВАЮЩИХ СРЕД	89
A heuristic method to describe co-localized scattering and absorbing perturbations in optically diffusive media beyond born approximation Angelo Sassaroli, Fabrizio Martelli, and Sergio Fantini	89
Об особенностях рассеяния лазерного излучения слоями композитов «жидкий кристалл – диспергирующий полимер» Д.А. Зимняков, А.В. Садовой, М.А. Виленский, А. Кудряшова	92
Идентификация спекл-структур, порожденных средой распространения в задачах оптического контроля строительных конструкций Д.К. Проскурин, Н.С. Печенкин, А.В. Земцов	98
Архитектура информационной системы численного моделирования процессов рассеяния оптических волн Д.К. Проскурин, А.В. Земцов, Н.С. Печенкин	102
ВОЛНОВАЯ И КВАНТОВАЯ ОПТИКА	111
Адиабатический подход для задачи о параболической квантовой яме С.И. Виницкий, А.А. Гусев, О. Чулуунбаатар, В.Л. Дербов, Э.М. Казарян, А.А. Костанян, А.А. Саркисян	111
Исследование аномально больших логарифмических вкладов при решении задачи об отдаче ядра квазипотенциальным методом О.А. Бойкова, Н.А. Бойкова, С.В. Клещевская, Ю.Н. Тюхтяев	118
Водородоподобный атом в поле титан-сапфирового лазера Н.И. Тепер, В.Л. Дербов	124
Численное моделирование эволюции резонансных эллиптически поляризованных оптических бризеров А.В. Волков, О.М. Паршков	126
Спектр излучения системы двух идентичных диполь-дипольно взаимодействующих атомов Горохов А.В., Семин В.В.	132
Численное моделирование поляризационных эффектов при нестационарном двойном резонансе на вырожденных квантовых переходах А.В. Волков, Н.А.	

Дружинина, О.М. Паршков	135
Угловые корреляции в однофотонной двойной ионизации гелиеподобных ионов	
В.В.Серов, Т.А. Сергеева, В.Л. Дербов	141
Формирование изображения прямоугольного источника в дифракционно-ограниченной оптической системе А. А. Гребенюк	146
Перепутывание в двухатомной модели Тависа-Каммингса с двухфотонными невырожденными переходами Е.К. Башкиров, М.П. Ступацкая	151
AFM – исследование магнитных свойств наночастиц Е.К. Волкова, В.И. Кочубей	156
Возможна ли оптоионика? М.Д. Матасов, А.Г. Роках	158
Влияние профиля лазерного пучка на концентрацию оптической энергии тераваттного chirпированного фемтосекундного импульса в среде с аномальной дисперсией В. А. Трофимов, Л.Д. Михеев, В.В. Трофимов	164
СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ	176
Учёт базисной суперпозиционной ошибки при расчётах межмолекулярных расстояний и термодинамических характеристик водородосвязанных комплексов К.В. Березин, В.И. Березин, Н.А. Кирносов, М. К. Березин	176
Учет межмолекулярного взаимодействия в рамках современных квантово-механических методов расчета структуры и колебательных спектров многоатомных молекул К.В. Березин, В.И. Березин, Н.А. Кирносов, М. К. Березин	181
Моделирование геометрической структуры и колебательных спектров соединений группы ν-газов А.С. Кладиева, М.А.Эрман, М.Д.Элькин	188
Моделирование колебательных спектров 1,4-циклогексана и его кислородозамещенных аналогов Л.М.Элькин, А.П. Смирнов, И.И.Гордеев	193
Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты О.Н. Гречухина, Т.А.Шальнова, Р.М. Элькин	197
Структурно динамические модели и колебательные спектры 5-азоурацила и 6-азоурацила П.М.Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н.Гречухина, И.И. Гордеев	201
КОММЕРЦИАЛИЗАЦИЯ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБРАЗОВАНИЕ	206
Examining the dimensions of open source hardware business models Stoyan Tanev, Edy Ferreira, and Tony Bailetti	206
Basic concepts of nonlinear dynamics Olga I. Moskalenko	217
Несколько уроков истории светолечения Б.А.Медведев, М.М. Стольниц, И.Ю. Янина	223

CONTENTS

PREFACE	9
OPTICAL EFFECTS IN BIOLOGICAL SAMPLES	11
Response Variable Transform method for concentration measurement with near-infrared spectroscopy in high scattering backgrounds Dan Peng, Huijuan Zhao, Kexin Xu	11
Laser Speckle Imaging for the Quantitative Assessment of Flow Velocity Donald D. Duncan, Sean J. Kirkpatrick, James C. Gladish, & Sawan A. Hurst	16
Study of INS-1E insulinoma cells using autofluorescence imaging J. Kirchnerova, M. Uherek, P. Topor, V. Strbak and D. Chorvat jr.	23
Characterization of dental composite curing using dynamic light scattering Elaine M. Wells-Gray, Sean J. Kirkpatrick, Donald D. Duncan and Ron L. Sakaguchi	29
Optical Coherent Tomography data processing using recursive deconvolution M.A. Volynsky	33
Experience of laser photocoagulation of bleeding gastric ulcer and duodenum Yu.G. Shapkin, S.V. Kapralov, V.A. Grishaev, A.N. Bashkatov, E.A. Genina, V.V. Tuchin	37
Model of dentin permeability N.A. Trunina, V.L. Derbov, V.V. Tuchin, G.B. Altshuler	42
Dentin optical clearing N.S. Gerasimova, E.A. Genina, N.A. Trunina, A.N. Bashkatov, V.I. Kochubey, V.V. Tuchin	47
Modeling of influence of age-related changes of structure of collagen tissues on their optical anisotropy A.D. Mikhailova, D.A. Zimnyakov	54
Flow method for registration of RBC agglutination process <i>in vitro</i> on the base of cross-correlation analysis Yulia A. Ganilova, V.A. Dubrovskiy, S.S. Uliyanov	60
Registration of RBC agglutination process on the base of mathematical digital image processing Konstantin N. Dvoretzki, A.A. Dolmashkin, V.A. Dubrovski	63
Simulation of epidermis effects on light and heat transport through cutaneous covering V.V. Barun, A.P. Ivanov, I.V. Vasilkovsky, S.M. Kvaternyuk, V.G. Petruk	69
Spectral features of light propagation through seawater with highly absorbing algae V.V. Barun, A.P. Ivanov, I.V. Vasilkovsky, S.M. Kvaternyuk, V.G. Petruk	78
Photoageing G.F. Pronchenkova, S.A. Shishova	85
OPTICS OF DIFFUSING MEDIA	89
A heuristic method to describe co-localized scattering and absorbing perturbations in optically diffusive media beyond born approximation Angelo Sassaroli, Fabrizio Martelli, and Sergio Fantini	89
About scattering features of laser radiation by layers of composite “liquid crystal - dispersive polymer” D.A. Zimnyakov, A.V. Sadovoy, M.A. Vilensky, A.V. Kudryashova	92
Identification of speckle structures generated by a propagation medium in structural unit optical checking issues D.K. Proskurin, N.S. Pechenkin, A.S. Zemcov	98
Information system architecture for numeric simulation of scattering optical waves D.K. Proskurin, A.V. Zemtsov, N.S. Pechenkin	102
WAVE AND QUANTUM OPTICS	111
Adiabatic approach for the parabolic quantum well problem S.I. Vinitsky, A.A. Gusev, O. Chuluunbaatar, V.L. Derbov, E.M. Kazaryan, A.A. Kostanyan, H.A. Sarkisyan	111
Study of Abnormally Large Logarithmic Contributions in the Solution of the Problem of Nucleus Recoil Using Quasi-Potential Method O.A. Boikova, N.A. Boikova, S.V. Kleshchevskaya, Y.N. Tyukhtyaev	118
Hydrogenlike atom in the field of Ti:Sapphire laser N.I. Teper, V.L. Derbov	124
Numerical modelling of the evolution of resonant elliptically polarized optical breathers A.V. Volkov, O.M. Parshkov	126
Radiation spectra of two identical dipole-dipole interacting atoms A.V. Gorokhov, V.V. Semin	132
Numerical modeling of polarization effects in a non-stationary double resonance with degenerate quantum transition A.V. Volkov, N.A. Druzhinina O.M. Parshkov	135
Angular correlations in single-photon double ionization of heliumlike ions V.V. Serov, T.A. Sergeeva, V.L. Derbov	141

Imaging of rectangular source in diffraction-limited optical system Anton A. Grebenyuk	146
Entangling in a two-atom Tavis-Cummings model with two-photon non-degenerate transitions E.K. Bashkirov, M.P. Stupatskaya	151
AFM study of magnetic properties of nanoparticles E.K. Volkova, V.I. Kochubey	156
Is it possible optoionics? M.D. Matasov, A.G. Rokakh	158
Influence of profile of laser beam on concentration of optical energy of terawatt chirped femtosecond pulse in medium with anomalous dispersion V.A. Trofimov, L.D. Miheev, V.V. Trofimov	164
SPECTROSCOPY OF ATOMS AND MOLECULES	176
Accounting of the basis set superposition error at the calculation of intermolecular distances and thermodynamic properties of hydrogen bond complexes K.V Berezin, V.I Berezin, N.A. Kirnosov, M.K. Berezin	176
Accounting of intermolecular interaction in the framework of the modern quantum-mechanical methods at the calculation of structure and vibrational spectra of polyatomic molecules K.V Berezin, V.I Berezin, N.A. Kirnosov, M.K. Berezin	181
Modeling of geometry structure and vibrational spectra of compounds of v- group gas A.S. Kladieva, M.A. Erman, M.D. Elkin	188
Modeling of vibrational spectra of 1,4-cyclohexadiene and its oxygen analogues L.M. Elkin, V.P. Smirnov, I.I. Gordeev	193
Spectral display of intermolecular interaction in compounds with carboxyl fragments O.N. Grechuhina, T.A. Shalnova, P.M. Elkin	197
Structural dynamic models and vibrational spectra of 5-azouracil and 6-azouracil P.M. Elkin, E.A. Djalmuhambetova, O.N. Grechuhina I.I. Gordeev	201
COMMERCIALIZATION AND EDUCATION	206
Examining the dimensions of open source hardware business models Stoyan Tanev, Edy Ferreira, and Tony Bailetti	206
Basic concepts of nonlinear dynamics Olga I. Moskalenko	217
Some lessons from the history of phototherapy B.A. Medvedev, M.M. Stolnits, I.Yu. Yanina	223

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник частично включены материалы лекций, докладов и сообщений, которые были представлены на 12 – ой Международной междисциплинарной молодежной научной школе по оптике, лазерной физике и биофотонике, состоявшейся с 23 по 26 сентября 2008 года. Школа была посвящена 90 – летию физико – математического образования в Саратовском государственном университете. 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 программы Фонда гражданских исследований и развития США и Министерства науки и образования РФ 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 – 2008 годах.

В 2008 году Школа собрала около 500 участников, которыми было сделано более 220 докладов и сообщений, включая Интернет – секции, с обширной географией (29 стран).

Кроме пленарных заседаний всей Школы было организовано также 14 научных семинаров:

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

Кроме представленного вашему вниманию сборника статей по материалам конференции подготовлены также три специальных выпуска журналов «Оптика и спектроскопия», «Journal of Innovative Optical Health Sciences» и «Известия 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, Студенческое отделение SPIE, НОЦ CRDF REC – 006, CRDF - SR –006-X1/BG8206, ООО «Металлопромышленная компания», ООО НПП «Наноструктурная технология стекла», FP7-EC-Consortium“Photonics4Life”).

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, особенно доцентам Г.В. Симоненко и Э.А. Гениной, подготовившим к выпуску этот сборник.

*Председатель 12–ой Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике
Заслуженный деятель науки РФ
профессор В.В. Тучин*

PREFACE

Materials of the lectures, papers and reports presented in 12th International Interdisciplinary Youth Scientific School on Optics, Laser Physics & Biophotonics (23 – 26 September 2008, Saratov, Russia) are included in the Proceeding. The School was dedicated to ninetieth anniversary of physical and mathematical education in Saratov State University. All Schools starting with the first one were organized in Saratov State University at the financial support of RFBR and the International Society for Optical Engineering (SPIE). In July 2000 in the framework of U.S. Civilian Research & Development Foundation, Research – Educational Center (REC) “Nonlinear Dynamics & Biophysics” (CRDF REC – 006) was founded at Saratov University; one of its tasks is development of scientific and educational programs. Since then REC has taken an active part in organization and sponsorship of the activity in 2000 – 2008.

In 2008, the School assembled about 500 participants from 29 countries, which made more than 220 papers and reports including Internet-session.

Besides plenary sessions of the School 14 scientific workshops and seminars were organized:

- Optical Technologies in Biophysics & Medicine X (V.V. Tuchin is a chair),
- Coherent Optics of Ordered and Random Media IX (D.A. Zimnyakov is a chair),
- Laser Physics and Photonics X (V.L. Derbov and L.A. Melnikov are chairs),
- Spectroscopy and Molecular Modeling IX (V.I. Berezin, L.M. Babkov, and M.D. Elkin are chairs),
- Modern Optics VII (V.P. Ryabukho is a chair),
- English as a Communicative Tool in the Scientific Community VII (S.V. Eremina, A.B. Pravdin, and V.L. Derbov are chairs),
- Electromagnetics of Microwaves, Submillimeter and Optical Waves VI (M.V. Davidovich is a chair),
- Management of High Technologies Commercialization and Regional Innovation Systems V (V.V. Tuchin is a chair),
- Luminescence IV (S.N. Shtykov and V.I. Kochubey are chairs),
- Nanostructures and nanoparticles: fabrication, properties, and applications IV (N.G. Khlebtsov is a chair),
- Microscopic and Low-Coherence Methods in Biomedical and Non-Biomedical Applications (K.V. Larin is a chair),
- History, Methodology and Philosophy of the Optical Education (V.P. Ryabukho and B.A. Medvedev are chairs),
- Internet Biophotonics (V.V. Tuchin is a chair),
- Telemedicine: Opportunities, Applications, Prospects III (I.L. Maksimova and E.V. Karchenova are chairs).

Besides collected papers presented to your attention, three special issues of the journals: “Optics and Spectroscopy”, “Journal of Innovative Optical Health Sciences”, and “News of Saratov University, Series Physics” are prepared.

Organizers of the School thank all lecturers and participants for intensional lectures, interesting reports and fruitful discussions, and for large work on preparation of the publications. Organizers tender particular thanks to all organizations and funds, which supported the School (RFBR, SPIE Student Chapter, CRDF REC – 006, CRDF - SR –006-X1/BG8206).

As a School Chair, I would like to thank all professors, associated professors, postdoctoral fellows, postgraduate and undergraduate students of Saratov State University and researchers of IPMC RAS and IRE RAS, who have taken an active part in the School organization.

*Chair of 12th International Interdisciplinary Youth Scientific
School on Optics, Laser Physics & Biophotonics,
Honored Worker in Science of RF,
Professor V.V. Tuchin*

ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Response Variable Transform method for concentration measurement with near-infrared spectroscopy in high scattering backgrounds

Dan Peng, Huijuan Zhao, Kexin Xu^{1*}

*State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments,
College of Precision Instrument & Opto-electronics Engineering, Tianjin University,
Tianjin, 300072, People's Republic of China*

Recently, the near infrared (NIR) spectrum quantitative analysis has been widely used in concentrations of analytes in biochemistry, medicine, food science, and environmental sciences. However, most of the samples in these fields provide not only absorption but also scattering, thus the NIR spectrum is seriously influenced by the scattering and the absorbency is no longer linear to the concentrations of the compositions. This paper aims at the method to reduce the effect of scattering on the absorbency in NIR spectroscopy measurement of milk. With Monte Carlo simulations for different concentration levels of fat and protein, the influence from scattering on the relationship between the absorbency and the concentration is investigated and verified. A new method named Response Variable Transform (RVT) is proposed to obtain the pure information of absorption. In this method, the rate of the change in light intensity at different spatial positions to the concentration of the investigated composition is adopted to extract the absorption coefficient through Inverse Adding-Double algorithm. Then the concentrations of the compositions are calculated from the absorption coefficients and the prediction model for fat and protein is established using the Partial Least Squares (PLS) regression. Experimental results showed that the prediction precision for fat and protein is increased by up to 33.9% and 46.5%, respectively, than that with the traditional preprocessing techniques, which is also commonly used to eliminate the influence from scattering.

Introduction

The near infrared (NIR) spectrum analysis techniques have been widely used in the fields of biochemistry, medicine, food science, and environment monitoring [1]-[7]. In the turbid medium, the light is not only absorbed but also strongly scattered during the propagation in the medium which results in the superimposition of absorption spectra on the high scattering background. In this case, the absorbance turns to be very sensitive to the scattering and no longer linear to the concentrations of the compositions. Although calibration models can be adopted, it suffers from instability, poor adaptability, and low analysis precision under strong scattering background. Therefore, in NIR spectrum analysis, it has significance to conduct research on the methods for eliminating the effect of scattering on the absorbance.

In literatures, lots of works for reducing the influence of scattering were proposed, *e.g.*, the multiplicative signal correction (MSC) [8], the standard normal variate (SNV) algorithm [9], and the multi-variable regression. In MSC or SNV algorithm, the effect of scattering is deducted by assuming that the information of absorption and scattering can be separated in mathematical formulas. However, in practice, the absorption and scattering have similar contributions to the variation of NIR spectra and the separation of the contributions with MSC or SNV is dubitable. In multi-variable regression algorithm, the effect of scattering is eliminated with the statistical information of spectrum. Multi-variable regression algorithm only pays attention to the component with the greatest contribution to the variance but ignores whether there is any information of measured composition in the variation. In order to efficiently reduce the influence of scattering, a hybrid method named "Response Variable Transform (RVT)" is put forward in this paper to obtain the pure absorption information. In this method, the rate of the change in light intensity at different spatial positions to the concentration of the compositions is adopted to extract the absorption coefficients (μ_a) through appropriate models, such as Inverse Adding-Double (IAD) algorithm. RVT method is firstly validated through the concentration measurements of fat and protein in milk. Then, the effect of scattering on the composition measurement with NIR spectrum is investigated in detail by using Monte Carlo simulation. At last, by rebuilding the the spectral data of milk with the RVT method, the models for predicting the concentration of fat and protein are established through Partial Least Squares (PLS) regression with the extracted information of absorption.

* Correspondence to : Dr. Kexin Xu. Tel: 022-27406379; Fax: 022-27890629; Email: Kexin@tju.edu.cn

Principle

Incident photons propagate randomly in high scattering medium. Due to the variation of photon path lengths, each of the exiting photons carries different information about the medium. In the traditional NIR spectrum analysis techniques, the photons with different path lengths are collected by a detector, which results in the interference of the information of the exiting photons and the low precision [10].

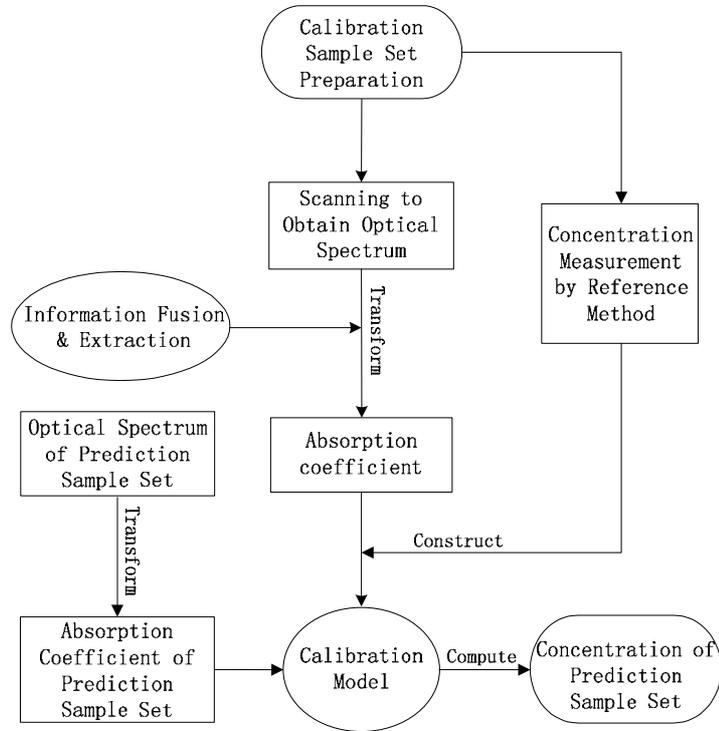


Fig. 1. Measurement process of the Response Variable Transform

The principle of RTV method is shown in Figure 1, which mainly includes four steps: (1) Establishing a calibration sample set that covers the whole concentration range of the analyte and scanning all the samples to obtain the diffuse reflectance spectrum, diffuse transmission spectrum, and collimation spectrum. (2) Extracting μ_a matrix of the calibration sample set from the spectra measured in Step (2). (3) Building the calibration model that describes the relationship between matrix of μ_a and the matrix of analyte concentration measured by reference methods. (4) Calculating the μ_a matrix of prediction sample set and then the concentration can be obtained based on the calibration model. In a conclusion, instead of spectrum μ_a matrix is used as new response variable instead of spectrum in this method to eliminate the effect from scattering. Obviously, the key problem and chief premise of the RVT method could obtain results in high accuracy provided that the μ_a has a linear relationship with the measured composition concentration.

The measurement system and samples

Instrumentation

In this paper, a double integrating sphere measurement system was used to measure the optical properties of the samples. As shown in Fig. 2, the system is composed of a FT-IR spectrophotometer (Spectrum GX, PerkinElmer, USA), two integrating spheres (IS-060-IG, LabSphere, USA), three InGaAs PIN photodiodes (G5851-21, Hamamatsu Photonics K.K, Japan), a 16-bit data acquisition card (PCI-MIO-16XE-50, National Instrument Inc, USA), and a quartz sample cell with a thickness of 0.7mm. The temperature of the sample cell is controlled and fixed to 25°C with a temperature controller. The scanning range of the optical spectrum is from 10000cm⁻¹ to 6000cm⁻¹ covering the overtone band of fat and protein.

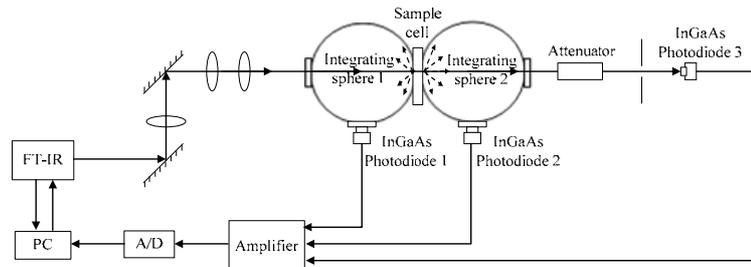


Fig. 2. The double integrating sphere measurement system

The optical properties are then calculated with Inverse Adding-Doubling (IAD) method, which is a general, numerical solution of the radiative transport equation [11]-[13].

Sample preparation

A total of 66 commercially homogenized raw milk samples were collected from Tianjin University of Science & Technology, which include whole, semi-skimmed, skimmed, and nutritional modified milks for babies. For all samples, the fat concentrations range from 1.52g/dL ~ 5.51g/dL and the protein concentrations range from 2.34g/dL ~ 4.51g/dL. The samples are split into two sets to be used as the calibration sample set ($n=56$) and the prediction sample set ($n = 10$), respectively.

Results and discussions

Relationship between the μ_a and the concentration of fat or protein in milk

In order to quantitatively analyze the effect of concentration variations of fat and protein on the optical properties of milk, a total of 22 samples were made, where the fat concentrations of 11 samples range from 1.79g/dL ~ 4.63g/dL with an step of 0.284g/dL and the protein concentration of 11 samples range from 2.08g/dL ~ 4.63g/dL with an step of 0.255g/dL.

The μ_a curves of the samples with different fat concentrations are shown in Fig 3(a). It can be seen that the μ_a increases with the increment of the fat concentration near the wavenumbers of 8190 cm^{-1} and 7130 cm^{-1} (the absorption positions of fat). In the wavenumber of 8190 cm^{-1} , the relationship between μ_a and fat concentration is $\Delta\mu_a = 0.038 \cdot \Delta c_f + 0.1228$ with the correlation coefficient (R^2) up to 0.9961. The μ_a curves of the samples with different protein concentrations are shown in Fig 3(b). It also can be seen that μ_a increases with the increment of the concentration of protein in the wavenumber range from 6600 cm^{-1} to 6030 cm^{-1} (the absorption band of protein). In the wavenumber of 6400 cm^{-1} , the relationship between the absorption coefficient and protein concentration is $\Delta\mu_a = 0.0336 \cdot \Delta c_p + 0.8784$ with R^2 up to 0.9960. The results indicate that the μ_a has a good linear relationship with the concentration of fat and the protein. Therefore, it can be deduced that the interference of scattering can be effectively reduced by applying RVT method to the concentration measurement with NIR spectrum technique under high scattering background.

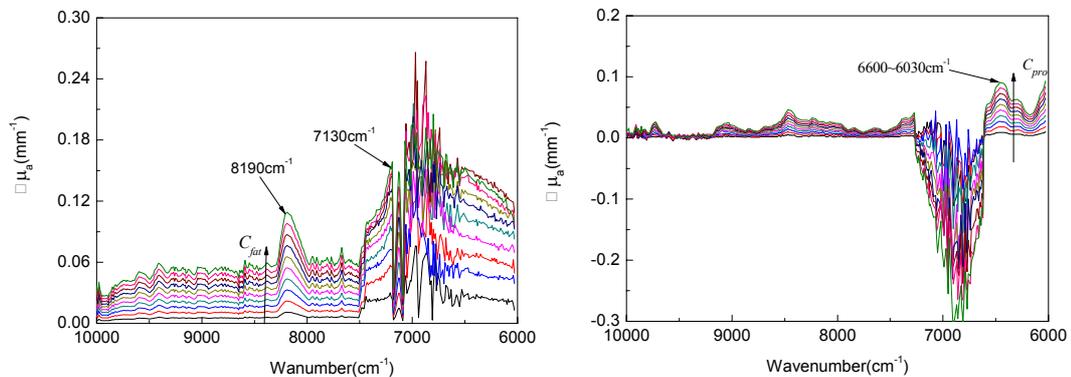


Fig. 3. Variation in μ_a of milk under different scattering background
(a) samples with different fat content; (b) samples with different protein content

Effects of scattering on the absorbance

Because of the bending effect of scattering on the propagation of photons in high scattering medium, the path length of exiting photon is always larger than the separation between the source and detection positions.

Assume that the variation of μ_a , the variation of photon path length $\langle L \rangle$ and the variation of absorbance $A(\lambda)$ are $\Delta\mu_a$, $\Delta\langle L \rangle$ and $\Delta A(\lambda)$, respectively, when the concentration variation of composition i is Δc_i . Under the assumption of small $\Delta\mu_a$, $\Delta A(\lambda)$ can be formulated as

$$\Delta A(\lambda, \Delta c_i) = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial c_i} \cdot \langle L \rangle + \mu_a \cdot \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial c_i} \right) \quad (1)$$

where λ is the wavelength. It can be seen from equation (1) that $\Delta\mu_a$ and $\Delta\langle L \rangle$ play important roles in $\Delta A(\lambda)$.

The relationship between $\Delta\langle L \rangle$ and Δc_i is simulated by Monte Carlo model at different concentration levels of fat and protein in milk, and then the effect of scattering on composition concentration measurement is studied in detail.

In the Monte Carlo simulation of this paper^[14], the optical properties were set according to those measured from integrating spheres and 10^7 photons are launched normally into medium with unit initial energy for each photon. During the tracking process of each photon, every step size (s) of photons is sampled according to a statistical distribution function $P(s) = \mu_t \cdot \exp(-\mu_t \cdot s)$, where μ_t represents total attenuation coefficient. Then, the total path length of i^{th} photon is $l_i = \sum_{j=1}^{N_i} s_{ij}$, where s_{ij} is the j^{th} step size of

photon and N_i is the total scattering number. So the average path length of photons arriving at position r

is $\overline{\langle L \rangle}_c = \frac{\sum l_i \cdot m_i}{\sum m_i}$, where m_i is the number of photons arriving at position r with path length of l_i .

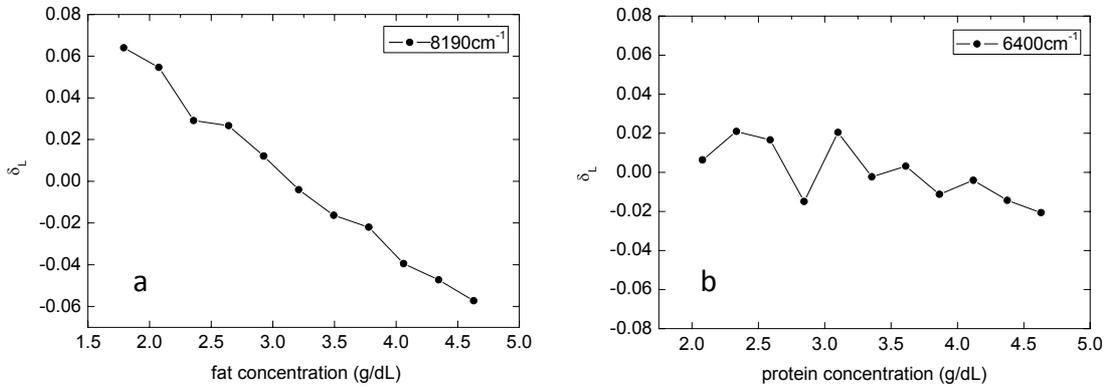


Fig. 4. Variation of path length under different scattering background
(a) samples with different fat content; (b) samples with different protein content

The percentage change of the path length ($\delta_L = \frac{\langle L \rangle_c - \overline{\langle L \rangle}_c}{\overline{\langle L \rangle}_c}$) in Fig. 4 is $\pm 22.6\%$ per 1g/dL for fat in wavenumber 8190 cm⁻¹, while δ_L is $\pm 8.2\%$ per 1g/dL for protein in wavenumber 6400 cm⁻¹. The results mean that the variation in both the fat concentration and protein concentration can cause great fluctuation in photon path length.

Based on Equation (1) and the measured optical properties of milk, the changes in absorbance with the concentration of protein and fat are calculated as shown in Fig 5. It can be seen that the absorbency presents nonlinear relationship with fat or protein concentration. The proportional variation of absorbency caused by scattering is 42.9% in wavenumber 8190 cm⁻¹, while the proportional variation of absorbency caused by scattering is 56.7% in wavenumber 6400 cm⁻¹. Obviously, both fat concentration

variation and protein concentration variation can result in a great fluctuation and serious nonlinear problem in absorbency. If the absorbance is directly used to construct models, the precision and robustness in prediction would decrease.

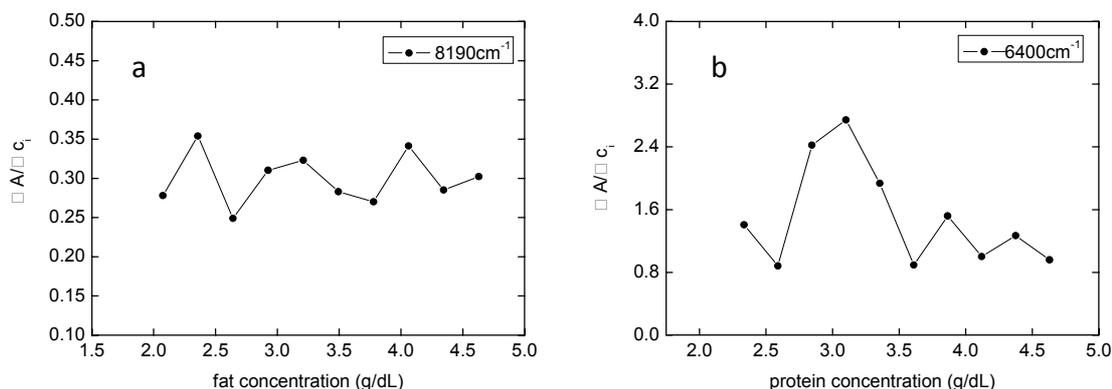


Fig. 5. Variation in absorbance under different scattering background (a) different fat content; (b) different protein content

Comparison between MSC and RVT

Table 1 shows the prediction concentration of fat and protein with PLS model. Compared with the results from raw spectrum, the prediction precision by using MSC or RVT is improved significantly. Moreover, the prediction precision using RVT method are improved by up to 33.9% and 46.5% compared with that using MSC method. In MSC method, the interferences of scattering are reduced by assuming that the absorption and scattering information can be separated with mathematical formulas. In fact, there is no obvious difference between the contributions of absorption and scattering to the variation in spectra, and thus it is difficult to distinguish between the absorption and scattering information in NIR spectrum. In RVT, the spectrum are transformed to μ_a before the PLS models are built. It can be seen from Fig 3 and Fig. 4 that μ_a has a good linear relationship with the concentration of composition but the absorbance does not.

Table 1
Prediction results of different methods for reducing interferences of scattering

Method	Fat		Protein	
	Correlation Coefficient	RMSEP (%)	Correlation Coefficient	RMSEP (%)
None	0.850	0.534	0.833	0.407
MSC	0.940	0.171	0.939	0.202
RVT	0.986	0.113	0.987	0.108

Conclusion

Interferences of scattering to the measurement of absorption are the common problems in NIR spectrum analysis. By taking milk as an example, the reasons for the interferences of scattering with measurement are also analyzed based on experiments and Monte Carlo simulation. The Response Variable Transform method is proposed to reduce the interferences of scattering. The experimental results indicate that the Response Variable Transform method can effectively reduce the interference of scattering at measurement process and greatly improve the precision of prediction model. This study also provides a new way for the composition concentration measurement with NIR spectrum in other high scattering media.

Acknowledgments

Authors acknowledge the financial support from the National Key Technology R&D Program during the 11th Five-Year Plan Period (Grant No. 2006BAI03A03) and China “111” project (Grant No. 07014).

Reference

1. A. Bittner, R. Marbach, H.M. Heise Multivariate Calibration for Protein, Cholesterol and Triglycerides in Human Plasma Using Short-Wave Near Infrared Spectrometry // *J. Mol. Struct.* Vol.349, pp341-344, 1995.
2. Rong Liu, Wenliang Chen, Xiaoyu Gu, *et al* Chance Correlation in Non-invasive Glucose Measurement Using Near-infrared Spectroscopy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol.38, pp2675-2681, 2005.
3. K. Maruo, T. Oota, M. Tsurugi, *et al* Noninvasive Near-Infrared Blood Glucose Monitoring Using a Calibration Model Built by a Numerical Simulation Method: Trial Application to Patients in an Intensive Care Unit // *Appl. Spectrosc.* Vol.60, pp1423-1431, 2006.
4. K.H. Hazen, M.A. Arnold, G.W. Small Measurement of glucose and other analytes in undiluted human serum with near-infrared transmission spectroscopy // *Anal. Chim. Acta.* Vol. 371, pp255-267, 1998.
5. L.P. Meagher, S.E. Holroyd, D. Illingworth, *et al* At-line near-infrared spectroscopy for prediction of the solid fat content of milk fat from New Zealand butter // *J. Agric. Food Chem.* Vol.55, pp2791-2796, 2007
6. R. Tsenkova, S. Atanassova, K. Toyoda, *et al* Near-Infrared Spectroscopy for Dairy Management: Measurement of Unhomogenized Milk Composition // *Journal of Dairy Science* Vol.82, pp2344-2351, 1999.
7. Z. Bozoki, A. Mohacsi, G. Szabo, *et al* Near-infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods // *Appl. Spectrosc.* Vol.56, pp715-719, 2002.
8. P. Geladi, D. MacDougall, H. Martens Linearization and scatter-correction for near-infrared reflectance spectra of meat // *Appl. Spectrosc.* Vol. 39, pp491-500, 1985.
9. R.J. Barnes, M.S. Dhanoa, S.J. Lister Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra // *Appl. Spectrosc.* Vol. 43, pp772-777, 1989.
10. E. Okada, D.T. Delpy Near-infrared light propagation in an adult head model. I. Modeling of low-level scattering in the cerebrospinal fluid layer // *Applied Optics*, Vol.42, 2906-2914, 2003.
11. S.A. Prahl, M.J.C. Van Gemert, A.J. Welch Determining the optical properties of turbid media using the adding-doubling method // *Appl. Opt.*, 32: 559-568, 1996.
12. G.N. Plass, G.W. Kattawar, F.E. Catchings Matrix operator theory of radiative transfer. 1: Rayleigh scattering // *Appl. Opt.*, 12: 314-329, 1973.
13. H.C. Van de Hulst Multiple Light Scattering // Academic Press, New York, USA, 1980.
14. L. Wang, S.L. Jacques, L. Zheng MCML-Monte Carlo Modeling of Light Transport in Multi-layered Tissues // *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, Vol.47, 131-146, 1995.

Laser Speckle Imaging for the Quantitative Assessment of Flow Velocity

Donald D. Duncan*, Sean J. Kirkpatrick, James C. Gladish, & Sawan A. Hurst
Oregon Health & Science University, 3303 SW Bond Ave, Portland, OR USA 97239-4501

The ultimate objective of laser speckle flowmetry is to infer flow velocity from observed speckle contrast. Since introduction of this concept over 25 years ago, a variety of researchers have demonstrated such a *qualitative* relationship (between speckle contrast and flow velocity), but a *quantitative* relationship has proven elusive. A fundamental reason for this failure to demonstrate a convincing quantitative relationship is that the underlying mathematics describing LSCA is identical to that of quasi-elastic light scatter (QLS). As a result, it is commonly (and erroneously) assumed that the requirements for the data acquisition, the model linking the scatter dynamics to the speckle fluctuation, and the data processing are the same as well.

Here we discuss some of our recent advances towards achieving *quantitative* velocity estimates from laser speckle contrast measurements. This concept is free of any assumptions relating scatterer dynamics to light fluctuations and is compatible with accepted data acquisition methods, but uses an entirely new data processing scheme. Results are demonstrated with a murine model.

Introduction

Over 25 years ago, Fercher and Briers [1] put forth the idea of estimating flow velocity based on the contrast of laser speckle. The concept was to infer a temporal correlation time constant from the observed speckle contrast and subsequently to relate this time constant to the flow velocity. Since that time, various researchers [2-4] have demonstrated this qualitative relationship, yet no convincing quantitative relationship has been shown. There are a number of reasons for this, among which is the similarity of the underlying theory to that of Quasi-elastic Light Scatter (QLS). Here we attempt to clarify some of the unique requirements of LSCA (including modeling, data acquisition, processing, and

* donald.duncan@bme.ogi.edu; phone 1-503-418-9316; fax 1-503-418-9311; www.bme.ogi.edu/biomedicaloptics

interpretation) versus those of QLS, and present a new concept for deriving quantitative velocity measurements from laser speckle contrast analysis. The ultimate objective of this being the realization of LSCA as a quantitative tool for full-field flow assessment.

Theoretical considerations

The concept of laser speckle flowmetry, also known as laser speckle contrast analysis (LSCA) revolves around the following thought process:

1. image an object that is coherently illuminated (and thus has a speckled appearance)
2. various parts of the object undergo motion and thus the speckles move and scintillate
3. select an appropriate camera integration time so that the recorded image of the moving speckles is blurred, *i.e.*, the measured speckle contrast is lower for portions of the object undergoing movement
4. measure the degree of contrast and infer the velocity of the different portions of the object.

As we shall see, this concept has a common mathematical basis with that of Quasi-elastic Light Scatter (QLS).

The beginning point, then is the speckle contrast, which is commonly defined as the quotient of the standard deviation and the mean of the intensity;

$$K(\bar{r}) = \frac{\sigma_i(\bar{r})}{\mu_i(\bar{r})} \quad (1)$$

The relationship between the instantaneous intensity and the measured intensity for a detector integration time of T is given by

$$I(\bar{r}, t) = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} dt' i(\bar{r}, t') \quad (2)$$

This can be rewritten conveniently as

$$I(\bar{r}, t) = \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} dt' i(\bar{r}, t') \text{rect}\left(\frac{t-t'}{T}\right) \quad (3)$$

$$\text{rect}(x) \equiv \begin{cases} 1 & ; |x| \leq 1/2 \\ 0 & ; \text{else} \end{cases}$$

The mean and variance of the integrated intensity are then expressed as

$$\mu_i(\bar{r}) = \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E\{i(\bar{r}, t')\} \text{rect}\left(\frac{t-t'}{T}\right) = \mu_i(\bar{r}) \quad (4)$$

$$\sigma_i^2(\bar{r}) = \frac{1}{T} \int_0^T d\tau C_i(\bar{r}, \tau) [2(1-\tau/T)],$$

where E denotes expected value. For scatterers undergoing Brownian motion, *i.e.*, a homogeneous process, we find that the covariance of the instantaneous intensity is given by [5]

$$C_i(\bar{r}, \tau) = \mu_i^2(\bar{r}) \exp\{-2|\tau|/\tau_B\} \quad (5)$$

where τ_B is a characteristic correlation time depending on particle shape and mass, and frictional forces in its environment. As a result, the speckle contrast for a finite camera integration time is

$$K(\bar{r}) = \left\{ \frac{\tau_B}{2T} \left[2 - \frac{\tau_B}{T} (1 - e^{-2T/\tau_B}) \right] \right\}^{1/2} \quad (6)$$

Now consider the case of an inhomogeneous process, *i.e.*, one in which the dynamics are particular to a specific scatterer, we find

$$C_i(\bar{r}, \tau) = \mu_i^2(\bar{r}) \exp\{-2(\tau/\tau_G)^2\} \quad (7)$$

$$K(\bar{r}) = \left\{ \frac{\tau_G}{2T} \left[\sqrt{2\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}T}{\tau_G}\right) - \frac{\tau_G}{T} \left(1 - e^{-2(T/\tau_G)^2}\right) \right] \right\}^{1/2}$$

The substantial difference between these two limiting forms is shown in Fig. 1. The actual dynamics for a given population of scatterers undoubtedly consists of a mix of ordered and unordered behaviors and thus the proper correlation model is the product of an exponential and Gaussian (because they are statistically independent processes), i.e., a Voigt lineshape [6].

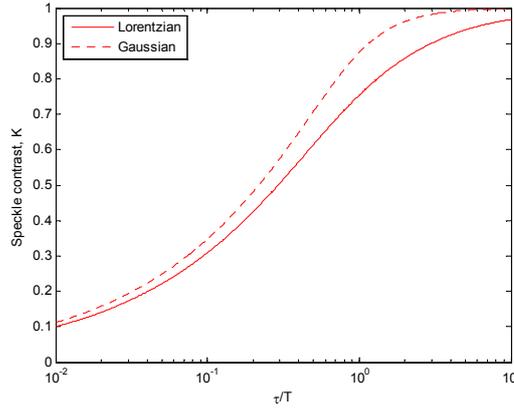


Fig. 1 Illustration of the substantial differences in the contrast for the two limiting correlation models.

Illustrated in Fig. 2 are some of the concepts and assumptions relating QLS and LSCA. It is clear that the underlying mathematics is identical yet the acquisition requirements differ. For example, it is commonly accepted that for QLS the appropriate detector size is equal to the expected speckle dimension [5]. That this is contrary to the requirements of LSCA [7]. QLS relies upon a temporal Nyquist sampling requirement, while LSCA relies upon a spatial Nyquist sampling requirement. For QLS, the decorrelation is calculated directly from the measured time series. For LSCA the decorrelation time is inferred from the spatial speckle contrast. Finally, QLS and LSCA differ in regards to the assumed particle dynamics model that is appropriate.

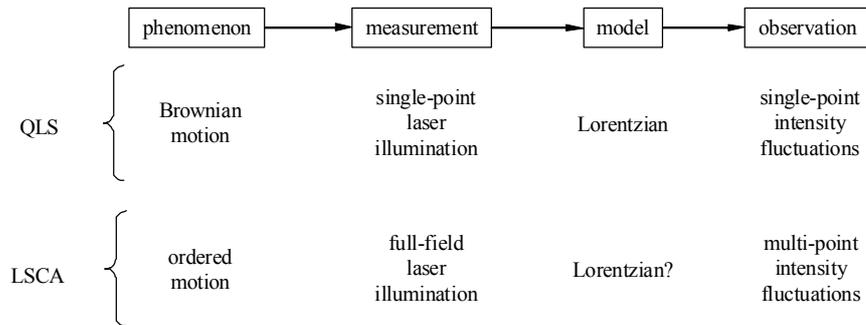


Fig. 2 Illustration of common mathematical foundations of QLS and LSCA

Now consider another viewpoint, one suggested by Goodman's phase screen model [8] of motion within the object plane. Figure 3 illustrates the configuration of interest. Based on a phase screen model of object motion, Goodman has shown that the normalized intensity covariance for this imaging configuration can be expressed as

$$\begin{aligned}
|\mu_a(\tau)|^2 &= C_i(\tau)/\mu_i^2 \\
&= \left[\frac{2J_1(\pi DV\tau/\lambda z)}{(\pi DV\tau/\lambda z)} \right]^2 \\
&= \left[\frac{2J_1(\tau/\tau_R)}{(\tau/\tau_R)} \right]^2,
\end{aligned} \tag{8}$$

where

$$\tau_R = \frac{PSF}{V}; \quad PSF \sim \frac{\lambda d_o}{D} \text{ (FWHM)} \tag{9}$$

This model predicts image plane decorrelation for a physical translation on the order of the width of the point-spread function (PSF), which for a circular pupil as assumed here, is a simple Airy function [9] (see Fig. 4).

Figure 5 provides a physical justification for this model. Once the volume of scatterers has translated a distance on the order of the PSF, it is replaced by a different, uncorrelated arrangement of scatterers. It is also clear that this explicitly requires that the PSF be referred to the region containing the scatterers. The contrast for the integrated intensity for all three correlation models is shown in Fig. 6. Interestingly, the phase screen model more closely resembles the Gaussian results for short integration times and the Lorentzian results for long integration times.

From the above discussion, we conclude that in the absence of *a priori* knowledge we cannot avoid the uncertainty associated with a choice of correlation model. The question then arises, “Is there another approach?” We next consider this issue.

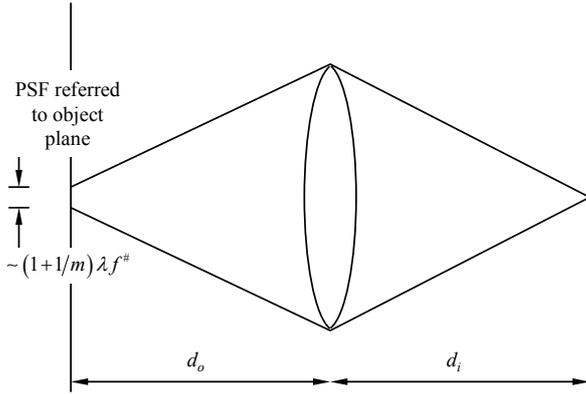


Fig. 3 Illustration of imaging configuration with point-spread function referred to the object plane

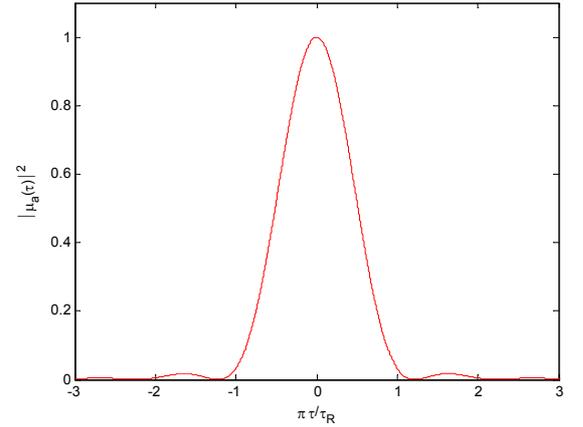


Fig. 4 Square modulus of amplitude correlation coefficient

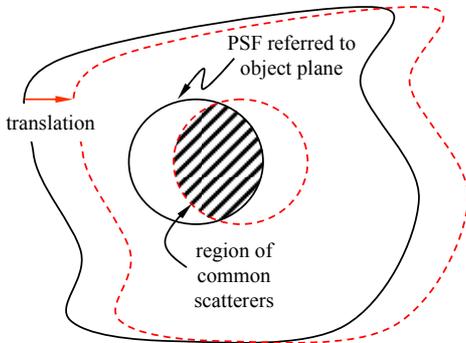


Fig. 5 Illustration of motion in object plane

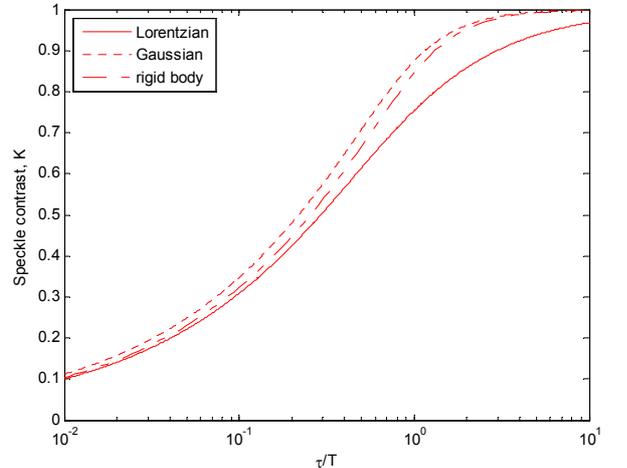


Fig. 6 Speckle contrast for various correlation models

Consider a pulsatile velocity waveform as illustrated notionally in Fig. 7. Also shown is the average velocity. Now consider two points separated a distance along a vessel (see Fig. 8). The corresponding velocity waveforms might look like those illustrated in Fig. 9. It's clear that if the arc length, Δl , between the points, A & B is known and the propagation delay, Δt , can be calculated, then the average flow velocity between points A & B can be estimated. The only thing required for this concept to work is that there be some observable feature of the vasculature that is a function of the velocity. LSCA, as it's been practiced historically, provides that link; it has been demonstrated by a variety of researchers that the local speckle contrast is proportional to the velocity [2-4]. Note that an absolute relationship between speckle contrast and velocity is not necessary. Moreover, it's not even necessary that the relationship be linear, or that the relationship be constant over a given imaging field. Rather, it's sufficient that there be a monotonic relationship between velocity and contrast. Such a relationship is already well-established in the literature. Of course, there are a number of details to be addressed for such a scheme to be successful. They include:

1. camera exposure length is sufficiently short that the pulsatile velocity displays differential contrast (*i.e.*, a pulsatile behavior is observed in the laser speckle imagery)
2. camera frame rate is such that the pulse is adequately sampled
3. rigid body motion has been removed from laser speckle imagery
4. accurate spatial calibration has been established
5. local speckle contrast is calculated over appropriate neighborhood
6. point separation is sufficient that the time delay, Δt , is an appreciable fraction of the pulse period, T
7. speckle pattern is spatially sampled at or above the Nyquist limit, *i.e.*, speckles are at least two pixels

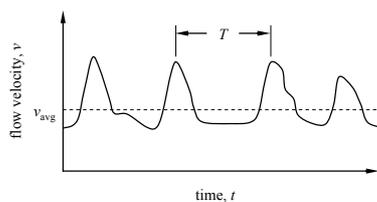


Fig. 7 Illustration of pulsatile velocity waveform

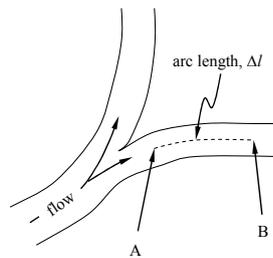


Fig. 8 Illustration of two points along a vessel, separated a known (measured) distance

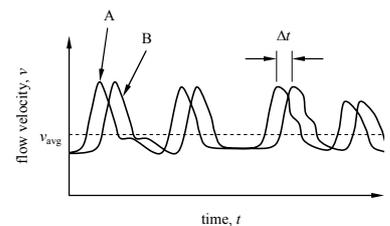


Fig. 9 Notional illustration of waveforms observed at two points along vessel

In regards to item 1, Vennemann *et al.* [10] give values for blood velocities in human vascular networks and provide a good review of full-field velocity measurement techniques. The idea is to make use of *a priori* information about the velocity in choosing an optimum exposure length (see for example, [11]). The frame rate (item 2) is bounded by the Nyquist (temporal) sampling rate. The requirement listed as item 3 is intended to provide the flexibility to make use of contrast calculations that extend into the temporal domain [12, 13]. Additionally, removal of the rigid body motion from the sequence of images also provides better image segmentation, *i.e.*, localization of the vasculature. Item 5 refers generally to the spatio-temporal neighborhood. As discussed in Duncan and Kirkpatrick [13], computation over the spatial domain provides a degree of regularization while the temporal domain provides discrimination against static speckle structure [14-16]. Item 6 is an acknowledgment that the velocity estimate, $v = \Delta l / \Delta t$, where Δl & Δt each have some statistical variability, will depend on the signal-to-noise (SNR) of each of these parameters. Finally, the requirement listed in item 7 has been violated repeatedly [17, 11] and has been discussed at length [13, 16, 18].

Animal studies

A mouse was anesthetized using 5% isoflurane with 0.2 L/min oxygen and 0.8 L/min air. The skin overlying the skull was excised and the mouse held in a stereotaxic frame (World Precision Instruments, Inc. model 502650). All animal procedures were reviewed and approved by the OHSU Institutional Review Board. The skull was viewed through a stereo microscope (AmScope model SM-

4TZ) with a mounted CCD camera (Point Grey Research Dragonfly Express). Illumination was provided with either a fiber optic incoherent illuminator (Dolan-Jenner Industries model DC950), an 853nm wavelength fiber-optic coupled laser diode (Spectra Physics, Mountain View, CA), or a 543nm wavelength laser diode (Lasermate Group, Inc., Pomona, CA). Figure 10 is a picture of the experimental configuration. Video imagery under coherent illumination was acquired at approximately 200Hz frame rate.

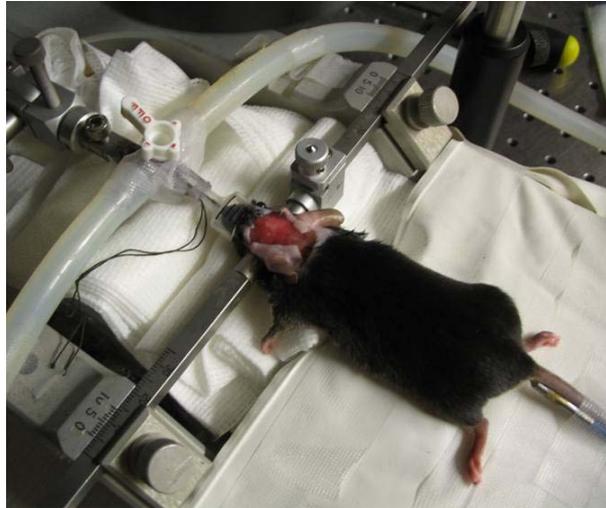


Fig. 10 Anesthetized mouse in stereotaxic stage. Skin overlying skull is excised, but skull is intact.

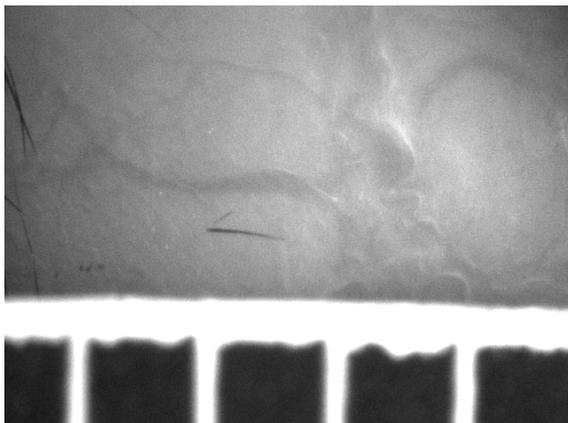


Fig. 11a Intact skull with ruler in 1mm increments (incoherent illumination). Image field is 3.3 x 4.4mm



Fig. 11b Same field as in Fig. 9 but with coherent 853nm illumination

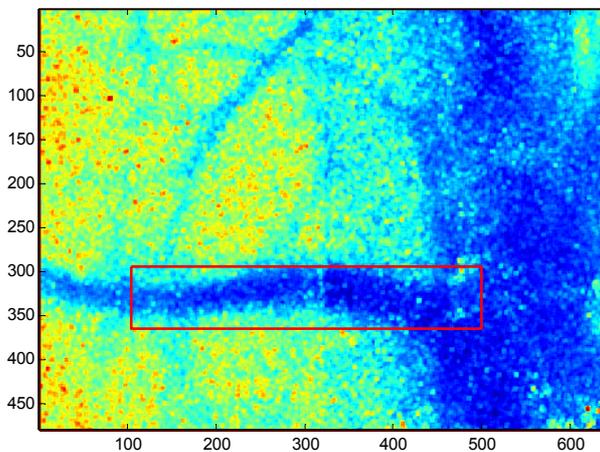


Fig. 12a False color speckle contrast with vessel segment for subsequent processing indicated

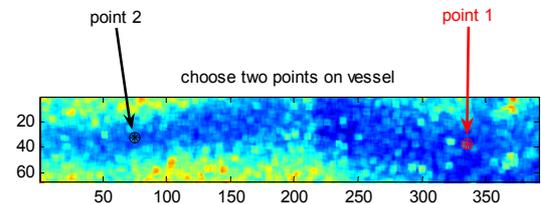


Fig. 12b Speckle contrast image with two points along vessel indicated

An image collected with incoherent illumination, with scale, is shown in Fig. 11a and the corresponding image with 853nm laser illumination is shown in Fig. 11b. Figure 12a is a display of the laser speckle contrast computed with a $5 \times 5 \times 20$ ($x-y-t$) pixel window [19]. In this image the superficial middle cerebral vein is clearly visible. Also indicated in this figure is a sub region that was selected for subsequent processing (see Fig. 12b), and within which we have chosen two points along the axis of the vein. The corresponding time traces of the laser speckle contrast at these two points are shown in Fig. 13. The phase of the signal at point 1 clearly lags that of the signal at point 2 as it should for flow in the direction of the superficial middle cerebral vein. With the established spatial calibration, we estimate the separation between these two points as being 1.78mm. An admittedly crude estimate of the phase difference, obtained by inspection of the peaks of the two waveforms, yields a phase delay of 32msec. Thus an estimate of the flow velocity is 56mm/sec, a physiologically plausible value.

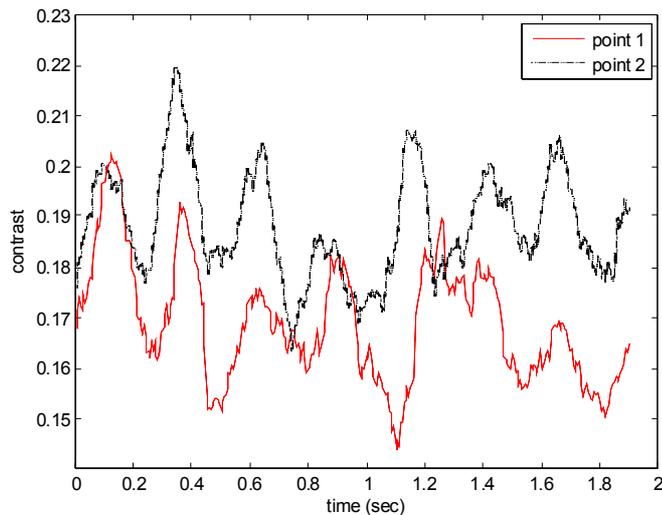


Fig. 13 Phasic relationship between two points along vessel

Discussion

We have reviewed the theory of LSCA for inferring absolute blood flow velocity, emphasizing its common mathematical foundation with QLS. Differences between these two concepts in regards to data acquisition, modeling, and data processing were emphasized. From these results we concluded that the pixel/speckle matching condition, which has been shown to be optimum for QLS measurements, violates the Nyquist (spatial) sampling requirements of LSCA. With regards to modeling, we argued that the commonly accepted Lorentzian model for speckle dynamics is not applicable to LSCA. Rather, the proper covariance model is intermediate between the Lorentzian and Gaussian. We have proposed a model, based upon the phase screen concept of Goodman that displays the proper limiting behavior. This model, however, needs to be validated experimentally.

We also proposed a method by which absolute blood velocity estimates can be established under conditions of pulsatile flow. The method relies upon observing the temporal modulation of the speckle contrast at points separated a known distance along a blood vessel. Velocity estimation relies upon calculation of the phase relationship between these two (or more) waveforms. This is a classic data processing problem in delay estimation and there are a number of available PDE (propagation delay estimation) techniques (see *e.g.* [20, 21]). This problem is, however, equivalent to estimating small local spatial shifts of one structure with respect to another, and there are a number of maximum likelihood estimation algorithms for this approach (see *e.g.* [22, 23]). We note that, in contrast to conventional LSCA, this approach provides flow *direction* in addition to absolute velocity.

With these two general approaches, perhaps the promise of full-field absolute velocity estimation using LSCA can be achieved. Substantial theoretical and experimental effort remains, however, in developing and validating these concepts

References

1. A. R. Fercher and J. D. Briers, "Flow visualization by means of single-exposure speckle photography," *Opt. Comm.*, 37:326-330 (1981).
2. H. Isono, S. Kishi, Y. Kimura, N. Hagiwara, N. Konishi, and H. Fujii, "Observation of Choroidal Circulation Using Index of Erythrocytic Velocity," *Arch. Ophthalmol.*, 121:225-231 (2003).
3. Y. Aizu and T. Asakura, "Coherent optical techniques for diagnostics of retinal blood flow," *J. Biom. Opt.*, 4:61-75 (1999).
4. T. Durduran, M. G. Burnett, G. Yu, C. Zhou, D. Furuya, A. G. Yodh, J. A. Detre, and J. H. Greenberg, "Spatiotemporal Quantification of Cerebral Blood Flow During Functional Activation in Rat Somatosensory Cortex Using Laser-Speckle Flowmetry," *J. Cerebral Blood Flow & Metabolism*, 24:518-525 (2004).
5. R. Bandyopadhyay, A. S. Gittings, S. S. Suh, P. K. Dixon, and D. J. Durian, "Speckle-visibility spectroscopy: A tool to study time-varying dynamics," *Rev. Sci. Inst.*, 76:093110 (2005).
6. M. E. Thomas and D. D. Duncan, "Atmospheric Transmission," in *Atmospheric Propagation of Radiation, Volume 2 of the Infrared & Electro-Optical Systems Handbook*, F. G. Smith, ed., ERIM Infrared Information Analysis Center and SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, 1993.
7. S. J. Kirkpatrick, D. D. Duncan, and E. M. Wells-Gray, "Detrimental effects of speckle-pixel size matching in laser speckle contrast imaging," accepted for publication in *JOSA A*, (2008)
8. J. W. Goodman, *Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications*, Roberts & Company, Englewood, 2007.
9. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics, Fourth Edition*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
10. P. Vennemann, R. Linkden, and J. Westerweel, "In vivo whole-field blood velocity measurement techniques," *Exp Fluids*, 42:495-511 (2007).
11. S. Yuan, A. Devor, D. A. Boas, and A. K. Dunn., "Determination of optimal exposure time for imaging of blood flow changes with laser speckle contrast imaging," *Appl. Opt.*, 44:1823-1830, 2005.
12. S. J. Kirkpatrick, D. D. Duncan, R. K. Wang, and M. K. Hinds, "Quantitative temporal contrast imaging for tissue mechanics," *JOSA A*, 24:3728-3734, 2007.
13. D. D. Duncan and S. J. Kirkpatrick, "Can laser speckle flowmetry be made a quantitative tool?," *JOSA A*, 25:2088-2094, 2008.
14. H. Cheng, Q. Luo, S. Zeng, S. Chen, J. Cen, and H. Gong, "Modified laser speckle imaging method with improved spatial resolution," *J. Biom. Opt.*, 8:559-564, 2003.
15. P. Li, S. Ni, L. Zhang, S. Zeng, and Q. Luo, "Imaging of cerebral blood flow through the intact rat skull with temporal laser speckle imaging," *Opt. Lett.*, 31:1824-1826, 2006.
16. D. Chicea, "Results of sediment motion visualization by a modified LASCA technique," ROMOPTO 2006: Eight Conference on Optics, Proc. SPIE, 6785:678510-1 (2007).
17. A. K. Dunn, H. Bolay, M. A. Moskowitz, and D. A. Boas, "Dynamic Imaging of Cerebral Blood Flow Using Laser Speckle," *J. Cereb. Blood Flow and Metab.*, 21:195-201, 2001.
18. S. J. Kirkpatrick, D. D. Duncan, and E. M. Wells-Gray, "Detrimental effects of speckle-pixel size matching in laser speckle contrast imaging," accepted for publication in *Optics Letters*, 2008.
19. D. D. Duncan, S. J. Kirkpatrick and R. K. Wang, "Statistics of local speckle contrast," *JOSA A*, 25:9-15, 2008.
20. D. Farina and R. Merletti, "A Novel Approach for Estimating Muscle Fiber Conduction Velocity by Spatial and Temporal Filtering of Surface EMG Signals," *IEEE Trans. Biom. Eng.*, 50:1340-1351, 2003.
21. D. Farina and R. Merletti, "Methods for estimating muscle fiber conduction velocity from surface electromyographic signals," *Med. Biol. Eng. Comput.*, 42:432-445, 2004.
22. D. D. Duncan and S. J. Kirkpatrick, "Performance analysis of a maximum-likelihood speckle motion estimator," *Optics Express*, 10:927-941, 2002.
23. S. J. Kirkpatrick, R. K. Wang, and D. D. Duncan, "OCT-based elastography for large and small deformations," *Optics Express*, 14:11608-11615, 2006.

Study of INS-1E insulinoma cells using autofluorescence imaging

J. Kirchnerova^{1*}, M. Uherek¹, P. Topor¹, V. Strbak² and D. Chorvat jr.^{1,3}

¹ Department of Nuclear Physics and Biophysics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Bratislava, Slovakia

² Institute of Experimental Endocrinology, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

³ International Laser Centre, Bratislava, Slovakia.

*Correspondence should be addressed to: Jana Kirchnerova, International Laser Centre, Ilkovicova 3, 841 04 Bratislava, Slovakia; e-mail: kirchnerova@ilc.sk.

Optical diagnostic methods such as fluorescence microscopy are very popular in current biomedical research due to their non-invasiveness, high sensibility, possible in vivo application and high content of provided information. Since

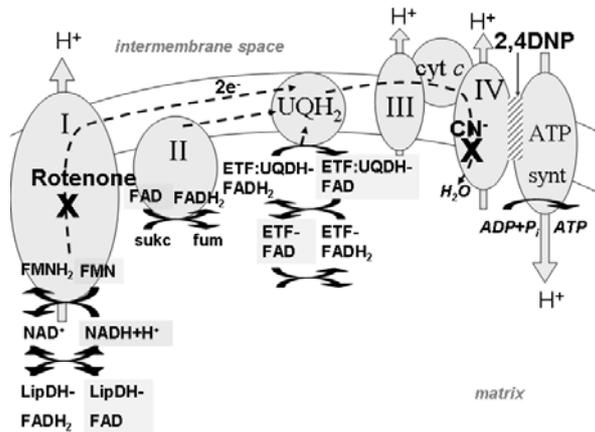
most of the artificial exogenous fluorophores show adverse effects on cell physiology after long exposition, recently there is an increasing trend to use the intrinsic fluorescence of cells and tissues as tools of biomedical sensing.

In this report we have applied fluorescence microscopy to record autofluorescence of insulinoma INS-1E cells with the aim to understand mechanisms underlying the metabolic changes in these cells induced by glucose and modulators of the respiratory chain. We developed custom routines for recording and processing autofluorescence images with multi-wavelength excitation at 360nm and 485nm using inverted microscope coupled to CCD camera. These spectral regions were selected with the aim to observe changes in intracellular NAD(P)H excited by UV light and flavins excited by blue light during metabolic stimulation of the cells.

We observed that stimulation by glucose resulted in immediate autofluorescence response corresponding most probably to the changes in cytoplasmic NAD(P)H concentration, while the response to application of 2,4-dinitrophenol was delayed and reflected changes in mitochondrial oxidation state.

Introduction

Insulin secretion is coupled to cytoplasmic and mitochondrial metabolism of pancreatic β -cells, techniques assessing live cell redox state are therefore of interest. Live cell redox imaging is based on modulation of the intrinsic cell fluorescence by change in the cell redox state. NAD(P)H and flavins are redox coenzymes (Scheme 1.) and the redox fluorimetry is based on NAD(P)H exhibiting increase of fluorescence in reduced and flavins exhibiting increase of fluorescence in oxidized state. Due to their spatial overlap and overlap in their fluorescence excitation and emission spectra (Fig. 1), microscopy using multiple excitation wavelengths is necessary for understanding the complex autofluorescence signal.



Scheme 1. Mitochondrial respiratory chain complexes involving flavin and NADH coenzymes with sites of action of applied modulators

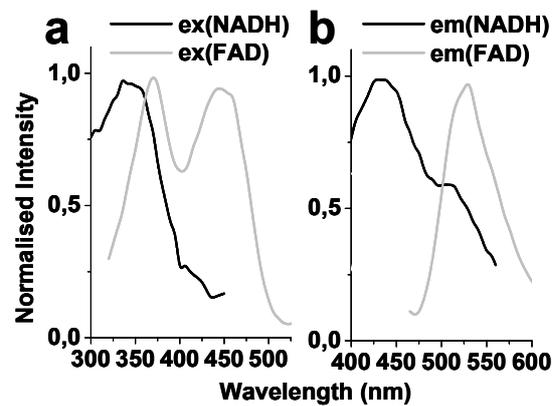


Fig. 1. Fluorescence excitation (a) (at $\lambda_{em}=430$ nm and $\lambda_{em}=520$ nm) and emission (b) (at $\lambda_{ex}=350$ nm and $\lambda_{ex}=450$ nm) spectra of NADH and FAD (10^{-7} M in water), respectively.

NAD(P)H fluorescence serves as a tool for detection of cellular responses to glucose [1] and other metabolites [2] in isolated cells or pancreatic islets [3]. Although the mitochondrial NADH signal can be partially distinguished from the cytoplasmic NADPH signal based on different spatial distribution [4], only the method of combined NAD(P)H/Flavoprotein autofluorescence imaging [5] represents the possibility to distinguish these signals.

Flavin redox confocal microscopy has been used in pancreatic cells for characterisation of metabolic responses of individual pancreatic cell types [6]. However, in pancreatic β -cells, the cytoplasmic volume enables the movement of organelles such as mitochondria in and out of the thin optical slice detected using confocal microscopy. We therefore decided to apply the epi-fluorescence microscopy approach using CCD camera.

The aim of our work was to apply multiple excitation fluorescence microscopy approach to monitor adherent culture cell autofluorescence changes, decipher NAD(P)H and flavoprotein autofluorescence changes and relate them to actual mitochondrial and cytoplasmic redox state in living cells. We further demonstrated the use of this approach to monitor insulinoma cell responses to secretion stimuli.

Materials and methods

Preparation of β -cells

Rat insulin-secreting cell line INS-1E [1], a kind gift from Dr. Claes B. Wolheim (University Medical Center, Geneva, Switzerland), were cultured in humidified atmosphere containing 5% CO₂ in complete medium composed of RPMI1640 supplemented with 10% heat-inactivated fetal calf serum, 1 mmol/l sodium pyruvate, 50 μ mol/l 2-mercaptoethanol, 2 mmol/l glutamine, 25 mmol/l HEPES, 100 U/ml penicillin, and 100 μ g/ml streptomycin [7].

Before the experiments, cells were washed and equilibrated for 15 minutes in basal solution and placed in POC-mini (Zeiss) open chamber. Open surface of the perfusion chamber allowed free access to oxygen. POC-mini was equipped with perfusion at 35 \pm 2°C (In line heater SHM-6, Warner Instruments Corporation) at 0.5ml/min rate (Peristaltic pump, MP-II, Harvard Apparatus).

Solutions and Drugs

Basal medium perfused on INS-1E cells contained (in mM): NaCl, 133.75; KCl, 3.6; NaH₂PO₄, 0.5; MgCl₂, 0.5; NaHCO₃, 5; HEPES, 10; glucose, 2.5; CaCl₂, 1.5; supplemented with 0.1% BSA, adjusted to pH 7.4 with NaOH. High glucose medium contained (in mM): NaCl, 127.5; KCl, 3.6; NaH₂PO₄, 0.5; MgCl₂, 0.5; NaHCO₃, 5; HEPES, 10; glucose, 15; CaCl₂, 1.5; supplemented with 0.1% BSA, adjusted to pH 7.4 with NaOH.

Rotenone (rot.) (mitochondrial chain Complex I inhibitor) and 2,4-Dinitrophenol (DNP) (mitochondrial uncoupler) stock solutions were prepared in DMSO, NaCN (cyan.) (Complex IV inhibitor) was prepared in water, and all were applied on cells in perfusion solutions at final concentrations: rot (10 μ M); DNP (50 μ M); NaCN (4mM).

Fluorescence microscopy

Fluorescence imaging was done using Axiovert 200 (Zeiss) microscope equipped with mercury lamp Fluo Arc HBO 100 (Zeiss) illumination with a Plan-Neofluar 20x/0.5 NA.

The lamp excitation was performed subsequently, non-descanned autofluorescence was collected through combined standard Filter Set 40 (Zeiss) (BP 360/51,485/17,560/18 / TFT 440+450+570 / TBP 460+520+600). The optical properties of the combined filter set were chosen to correspond to NAD(P)H and flavin excitation and emission maxima (Fig. 1). Non-descanned signal from the whole volume of the cell was detected using CCD camera PentaMAX (Princeton Instruments / Roper Scientific) controlled by WinSpec/32 (Princeton Instruments) and in-house developed software MTB Experiment designed for synchronized image acquisition using custom experiment setup of multiple excitation wavelengths and exposition times.

In-house developed software

MTB Experiment and SPE Counter software tools were developed using Microsoft Visual Studio 2005 and are based on Zeiss Micro Toolbox SDK (remote Zeiss microscope control) and Princeton Instruments' WinX library (PI hardware remote control).

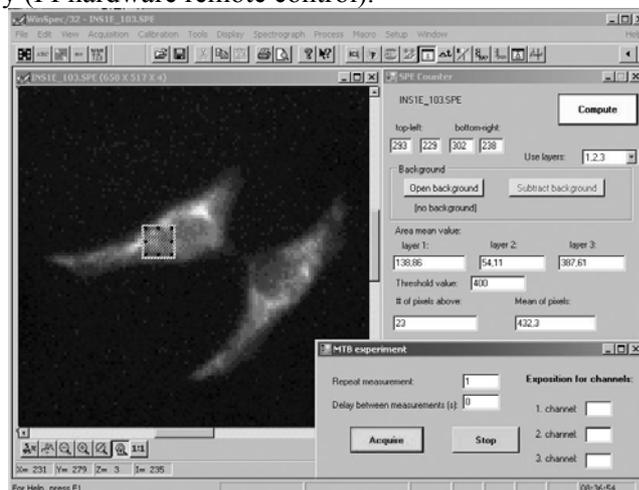


Fig. 2. Demonstration of typical experiment data acquisition using in-house developed software MTB Experiment for image acquisition and SPE Counter for image processing open in WinSpec/32 control window.

Data analysis

Regions of interest (≈ 100 pixel $\approx 40\mu\text{m}^2$) of intracellular areas in background corrected images were outlined and fluorescence intensity extracted using in-house developed software SPE Counter for statistical data processing directly from WinView/WinSpec program (Fig. 2).

Results and discussion

Using combined filter set and MTB Experiment software we minimized the total acquisition time to 30s and achieved simultaneous monitoring of multiple channel excited autofluorescence of living cells.

The 560/18 nm excited INS-1E autofluorescence (Fig. 3) is localized to bright non-redox responsive spots in the cytoplasmic area surrounding the round non-fluorescent nuclei. This signal could be attributed to highly fluorescent lipofuscin granules and lysosomes containing lipofuscin deposits [5]. The 485/17 nm excited autofluorescence arises from flavins and flavoproteins localized in mitochondria. The individual mitochondria could not be resolved due to the fact, that the fluorescence was detected from the whole volume of the cell and the mitochondrial network is therefore observed as a bright redox-responsive area. In addition to these, there were also high intensity fluorescence spots present, overlapping with 560/18 nm excited autofluorescence. We therefore introduced the 485:560 nm intensity ratio that represents flavin autofluorescence changes. At 360/51 nm excitation, the fluorescence of both flavins and NAD(P)H is responsible for the cellular autofluorescence signal. The NAD(P)H signal filling out the whole volume of the cell except for nuclei, originates in both mitochondria and cytosolic space. Since at 485nm excitation, the redox-responsive fluorescence originates in flavins only, we introduced the 360:485 nm intensity ratio that reflects predominantly the NAD(P)H autofluorescence changes.

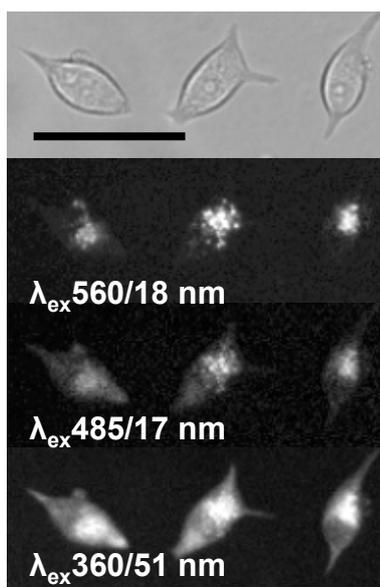


Fig. 3. Spatial distribution of triple channel excited INS-1E cell autofluorescence. Wide field (top) and non-descanned fluorescence microscopy images of cellular autofluorescence in response to band pass excitation light. The bar corresponds to 50 μm .

To induce autofluorescence changes corresponding to changes in the redox state, we modulated the mitochondrial respiration using the mitochondrial uncoupler 2,4 DNP and mitochondrial complex I blocker rotenone and complex IV blocker NaCN (Fig. 4).

Individual channel excited autofluorescence changes represent combination of autofluorescence species responses to mitochondrial modulation. After introduction of the 485:560 nm intensity ratio and 360:485 nm, the changes corresponding to flavin and NAD(P)H fluorescence changes could be resolved. After application of 2,4 DNP, increase in flavin autofluorescence and decrease in NAD(P)H autofluorescence was observed due to increased pool of oxidized coenzymes after mitochondrial uncoupling. After application of rotenone and NaCN, decrease in flavin autofluorescence and increase in NAD(P)H autofluorescence was observed due to increased pool of reduced coenzymes after mitochondrial respiration inhibition.

To apply this approach on imaging of INS-1E cell metabolism, we sequentially recorded in 30s intervals the autofluorescence changes of cells under continuous perfusion. First, we determined the level of photobleaching and photodamage caused by sequential cell exposure to the lamp excitation using only

basal solution perfusion. First, we exposed the cells to 10 sequential fluorescence acquisitions at all three channel excitations. Multiple exposures of cells did not induce any observable morphological changes of cells such as blebbing. The decrease of fluorescence intensity (Fig. 5) was observed in all three fluorescence channels mainly after first five exposures, with later exposures the intensity remained within a steady state level. In contrast, both, the 485:560 nm and 560:485 nm intensity ratios remained almost constant (Fig. 6)

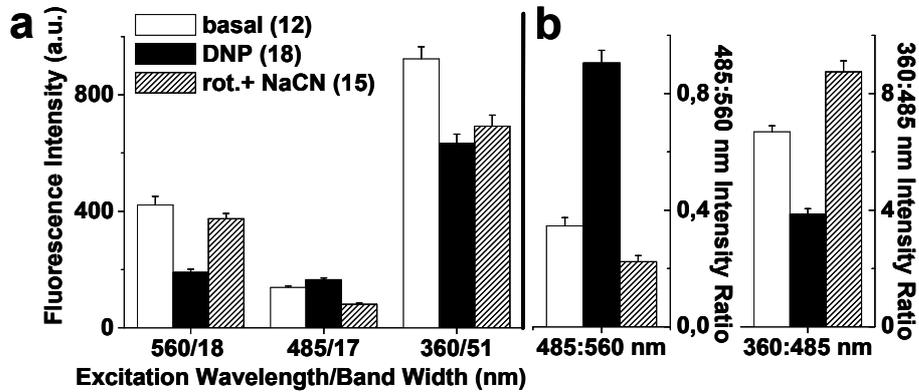


Fig. 4. Autofluorescence responses to modulation of mitochondrial respiration. (a) Mean \pm SEM (number of cells) fluorescence intensity of cells equilibrated in basal (2.5 mM glucose) solution (basal) and basal solution containing 50 μ M 2,4-DNP (DNP) or 10 μ M rotenone and 4mM NaCN (rot.+NaCN). (b) 485:560 nm and 360:485 nm intensity ratio changes.

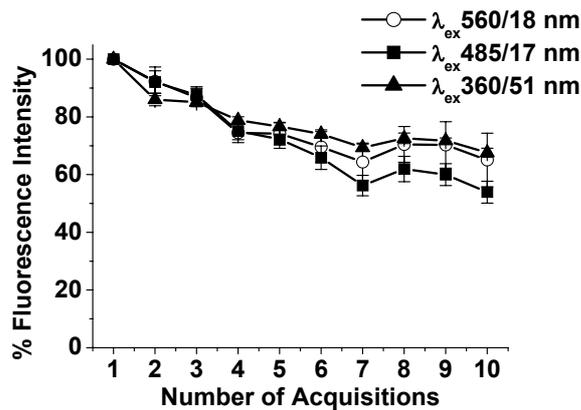


Fig. 5. Photobleaching of autofluorescence induced by sequential acquisition. Diminished fluorescence intensities obtained by sequential acquisitions using band pass excitation are represented as average percentage \pm SEM of the initial intensity

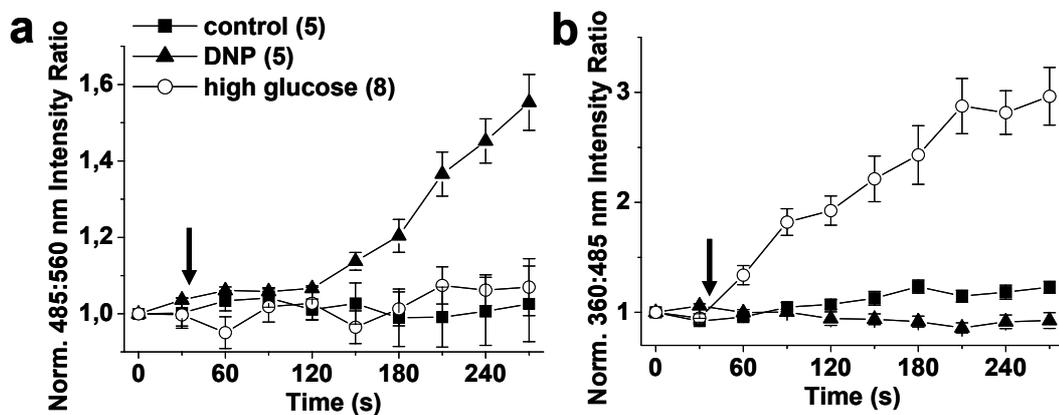


Fig. 6. Autofluorescence imaging of cellular metabolism. Time-course of normalized 485:560 nm intensity ratio (a) and 360:485

nm intensity ratio (b) responses to basal (2.5 mM glucose) perfusion solution change (denoted by arrow) to basal solution containing 50 μ M 2,4-DNP (DNP) or 15 mM glucose (high glucose). (Number of cells, mean \pm SEM)

Cellular response to application of 2,4-DNP was observable in both intensity ratio time-courses and was delayed by about 120 s. The increase in the 485:560 nm intensity ratio was accompanied with slight decrease in 360:485 nm intensity ratio, suggesting, that predominantly oxidation of mitochondrial coenzymes was responsible for these changes.

On the other hand, 15mM glucose stimulation resulted in immediate autofluorescence response, however, increase in 360:485 nm intensity ratio was not accompanied by simultaneous 485:560 nm intensity ratio change, suggesting that predominantly cytoplasmic NAD(P)H reduction is responsible for the immediate autofluorescence change.

To demonstrate the potential of this approach to monitor individual cell responses to metabolic stimuli, we investigated individual cell responses to glucose stimulation together with spatial distribution of the autofluorescence responses in the recorded images. The results of this experiment are plotted in Fig. 7.

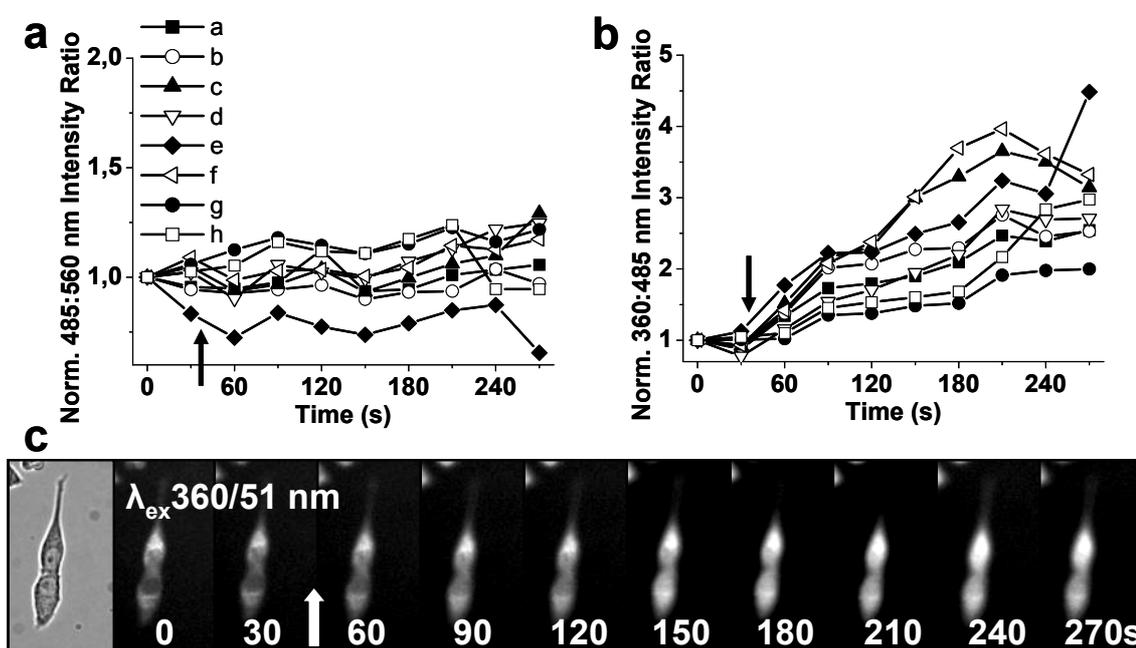


Fig. 7. Individual cell glucose responsiveness. Time-course of normalized 360:485 nm intensity ratio and 485:560 nm intensity ratio of individual cell responses to basal (2.5 mM glucose) perfusion solution change (denoted by arrow) to basal solution containing 15 mM glucose (high glucose). (c) spatial distribution of 360/51 nm excited autofluorescence of INS-1E cells after application of 15mM glucose.

Conclusions

We have successfully applied multiple excitation fluorescence microscopy to record INS-1E cell intrinsic fluorescence. Using combined filter set and in-house developed software we were able to achieve quasi simultaneous monitoring of multiple channel excited autofluorescence.

Next, we introduced approach of how to decipher NAD(P)H and flavin autofluorescence changes using intensity ratios and demonstrated its use in differentiating between mitochondrial and cytoplasmic autofluorescence changes.

Finally, we demonstrated the possible use of the multiple excitation fluorescence microscopy for characterization of responsiveness of individual cells to various metabolic stimuli.

Acknowledgements

This work was supported by the research grants from the Slovak Research and Development Grant Agency APVV-51-033205 and grant agency VEGA No. 2/6158/26. INS-1E cell line was a generous gift of Dr. Claes B. Wolheim, Univerzity Medical Center, Geneva, Switzerland.

References

1. A. Merglen, S. Theander, B. Rubi, G. Chaffard, C.B. Wollheim, P. Maechler Glucose sensitivity and metabolism-secretion coupling studied during two-year continuous culture in INS-1E insulinoma cells // *Endocrinology*. 2004 Feb;145(2):667-78.
2. J.V. Rocheleau, W.S. Head, W.E. Nicholson, A.C. Powers, D.W. Piston Pancreatic islet beta-cells transiently metabolize pyruvate // *J Biol Chem*. 2002 Aug 23;277(34):30914-20.
3. B.D. Bennett, T.L. Jetton, G. Ying, M.A. Magnuson, D.W. Piston Quantitative subcellular imaging of glucose metabolism within intact pancreatic islets // *J Biol Chem*. 1996 Feb 16;271(7):3647-51.
4. G.H. Patterson, S.M. Knobel, P. Arkhammar, O. Thastrup, D.W. Piston Separation of the glucose-stimulated cytoplasmic and mitochondrial NAD(P)H responses in pancreatic islet beta cells // *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2000 May 9;97(10):5203-7.
5. J.V. Rocheleau, W.S. Head, D.W. Piston Quantitative NAD(P)H/fluoroprotein autofluorescence imaging reveals metabolic mechanisms of pancreatic islet pyruvate response // *J Biol Chem*. 2004 Jul 23;279(30):31780-7.
6. I. Quesada, M.G. Todorova, B. Soria Different metabolic responses in alpha-, beta-, and delta-cells of the islet of Langerhans monitored by redox confocal microscopy // *Biophys J*. 2006 Apr 1;90(7):2641-50.
7. Z. Bacova, J. Benicky, E.E. Lukyanetz, I.A. Lukyanetz, V. Strbak Different signaling pathways involved in glucose- and cell swelling-induced insulin secretion by rat pancreatic islets in vitro // *Cell Physiol Biochem*. 2005;16(1-3):59-68.

Characterization of dental composite curing using dynamic light scattering

Elaine M. Wells-Gray, Sean J. Kirkpatrick, Donald D. Duncan and Ron L. Sakaguchi*

Division of Biomedical Engineering, Oregon Health & Science University, Portland, OR, USA

**Division of Biomaterials & Biomechanics, Oregon Health & Science University, Portland, OR, USA*

Ceramic particle reinforced polymer matrix composite, a commonly used dental restorative material, has been the focus of substantial research. Shrinkage during the curing process results in residual stresses in the composite that may induce damage to the material. This study uses dynamic light scattering methods to investigate the dynamic behavior of such dental composite during the photo-curing process. Samples were constructed using composite consisting of 50:50 BisGMA/TEGDMA resin, fused quartz silica hybrid filler particles, and camphorquinone as photo-initiator. A 633 nm HeNe was used to probe the top of the sample, while the bottom surface was illuminated with a halogen curing lamp (peak wavelength = 470nm) in order to initiate the polymerization reaction. The backscattered speckle pattern was recorded during curing using a CCD camera and saved for post processing. A sequential cross correlation method was used to analyze the intensity fluctuations and provide a measure of the rate and extent of curing. Results show a sharp decrease in correlation at the onset of curing, indicating a large amount of double bond conversion and particle movement occurring within the composite in this time frame. Correlation values then quickly increase, eventually reaching a plateau near unity, indicating cessation of molecular rearrangement and completion of curing.

Introduction

Polymer resin composites have seen wide use in the field of restorative dentistry since being introduced over 40 years ago [1]. While many of the problems associated with early dental composite use, such as wear, marginal staining, low strength, etc., have been resolved or minimized, several issues remain. One of the most critical of these is the volumetric shrinkage and the resulting stress within the composite and surrounding tissues that occurs as the composite undergoes the polymerization reaction [2]. The shrinkage can result in marginal gaps between the composite and the tooth structure, which can lead to recurrent decay, and the residual stresses in the composite may compromise the mechanical performance of the restoration [3]. Complicating the issue is the difficulty in relating the observed shrinkage to the ensuing stress. This is because as the composite cures its mechanical properties, in particular storage modulus, change with time. In order to study shrinkage stress and its contributing factors it would be useful to have a straightforward method capable of measuring the changing storage modulus of a composite restoration as it cures. Light scattering techniques are promising in this regard because they provide a non-invasive means of probing the internal motion of a material and offer the potential of use *in vivo*.

In this study we use dynamic light scattering as a means of monitoring the progression of the polymerization curing of composite samples. We examined a class of light-activated composites that require light in the bandwidth of 430-500 nm to activate photo-initiator molecules and thereby start the polymerization reaction. Light from a 633 nm HeNe laser was used to probe the motion within the sample. The camphorquinone photo-initiator in the composite is not sensitive to light at the wavelength of the HeNe laser. During polymerization, as covalent bonds are formed between individual resin monomers, the intensity of the scattered laser light will fluctuate with time. The temporal statistics of this fluctuating intensity can provide a measure of the rate and extent of polymerization of the composite.

Materials and methods

The composite we used in this study consisted of 82% (by weight) quartz silica filler particles, 18% resin matrix (50:50 BisGMA:TEGDMA), the photoinitiator camphorquinone (CQ), and inhibitor (BHT) and the photoactivator (an amine). In order to construct our composite samples, plastic retaining rings were attached on one side to a glass slide, and were then filled with uncured, soft composite. These disk-shaped samples were confined on the bottom surface by the glass slide, confined on the sides by the plastic ring, and were open and free to deform on top. The dimensions of the samples were 2 cm in diameter and 2 mm in thickness.

In order to monitor the samples during curing it was necessary to be able to both illuminate with a curing lamp, which initiates the polymerization reaction, and interrogate with a laser beam at the same time. We therefore placed the curing lamp (Demetron Optilux, Kerr Corp., Orange, CA, USA) 1mm below the bottom (glass) surface of the sample, and illuminated the top surface with an expanded and collimated laser beam (wavelength = 633 nm, beam diameter = 7 mm). The measured intensity of the curing lamp in this configuration was 465 mW. The backscattered laser speckle pattern was imaged onto a high-speed CCD camera (Redlake Inc., Tallahassee, FL, USA). To prevent light from the curing lamp reaching and saturating the CCD camera we used a 633 nm bandpass filter prior to the imaging lens. Figure 1 shows the experimental configuration.

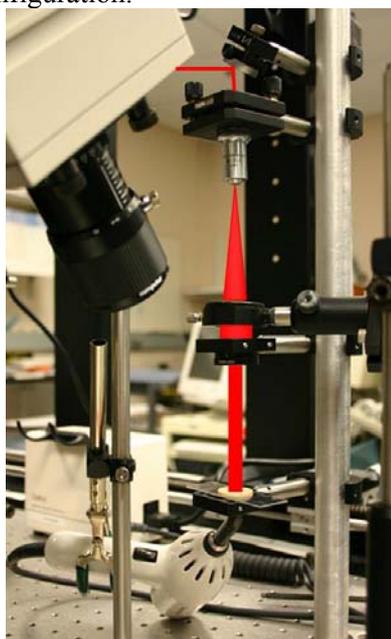


Fig. 1. Experimental configuration.

Three trials were conducted at a recording rate of 500 frames per second (fps) for approximately 20 seconds (1000 frames), and one extended trial was conducted at 25 fps for 15 minutes (22500 frames). For all trials the data acquisition began just prior (<1second) to turning on the curing lamp. For the first 3 trials the lamp remained on for the remainder of the recording, while for the extended trial the lamp stayed on for 30 seconds and then automatically shut off. To reduce the size of our recorded data and expedite processing, we cropped each frame from the original 640x480 pixel image to a 64x64 pixel region of interest (ROI). The ROI corresponded to the center of the illuminating laser beam and the curing light, and over a region for which the incident intensities were relatively constant.

For dynamic light scattering applications it is common to represent fluctuations of the scattered light as an intensity or field autocorrelation function. This is straightforward for systems that are in

equilibrium, or are slowly changing with time. However for our purposes, because the motion within the composite samples is expected to vary rapidly, we adopted a slightly different approach. Instead of determining entire autocorrelation functions for blocks of time, we simply calculate the correlation coefficient between pairs of speckle images at subsequent time points:

$$C(t)_{\Delta t} = \left\langle \frac{I(t)I(t + \Delta t)}{I(t)^2} \right\rangle$$

where I is integrated intensity of the observed speckle pattern at time t , Δt is the time delay separating the two images, and the brackets indicate an ensemble average over all pixels in the ROI. The resulting correlation coefficient at a given time tells how much the speckle image has changed, or decorrelated, compared to the previous image. Thus at each point in time there is a correlation value between 0 and 1.0 that is a measure of the rate of motion within the composite, with 1.0 representing no motion occurring between subsequent images, and 0 representing enough motion to cause complete decorrelation.

Central to this method is choosing an appropriate time delay, Δt , that separates each pair of correlated images. The actual correlation values that are obtained will vary with the, somewhat arbitrary, choice of Δt . For a given recording frame rate the smallest possible Δt is set by the reciprocal of the frame rate. However, a larger time delay can be achieved from the same set of data by sub-sampling. For example, for data recorded at 500 fps, a Δt of 2 ms can be achieved by correlating each speckle image with the previous recorded image. However, by skipping every other image, a Δt of 4 ms is achieved. In this manner we can vary Δt until we find a value that faithfully captures the true dynamics of the system.

Results

Figure 2 shows correlation data for a single composite sample with a delay time of 40 ms between correlated speckle images. The sudden decrease of the correlation coefficient at 1 second corresponds to the onset of curing lamp illumination, at which point the polymerization reaction begins. In this plot, the correlation offset from 1 is directly related to the reaction rate. Therefore, the smaller the correlation coefficient, the faster the polymerization reaction. Similarly, the slope of the correlation curve is related to the *change* in reaction rate, with a positive slope representing a deceleration in the polymerization rate. For this trial the reaction shows a high reaction acceleration immediately after the lamp is turned on, reaching a correlation value of 0.43 within 0.2 seconds. The reaction then slows over the next 18 seconds reaching a final value of around 0.76. These results indicate that the sample was still curing at the end of image acquisition, albeit at a considerably slower rate than early on. Similar results were found for the 2 other samples.

The results for the extended trial, shown in figure 3, demonstrate how the composite behaves beyond the first 20 seconds of curing. For this trial, data were recorded at 25 fps for 15 minutes, although the curing lamp remained on for only 30 seconds, as indicated in the figure. Correlation results for the first 5 minutes of data are shown. We can see that the polymerization of the sample continues after the curing lamp turns off. After 60 seconds of curing the correlation coefficient has reached a value of 0.89, nearly equal to that prior to curing (0.92), indicating the reaction rate has slowed considerably. The maximum rate of curing for this sample, which coincides with the lowest correlation coefficient, appears to be greater for this trial than for the first 3. Also the slope of the correlation curve in this trial is less steep, indicating a slower deceleration in the polymerization rate. The reasons for this are unclear, although the curing lamp came out of alignment and had to be repositioned between the 2 sets of trials, and this may have played a role.

Discussion and conclusions

In this study the correlation coefficient between sequential pairs of images is used as a measure of polymerization reaction rate and the rate of change in the reaction rate. During the reaction the composite is in motion due to the rearrangement of molecules that occurs as covalent bonds are formed between adjacent resin monomers. The photons in the laser beam that probe the material experience a continuously changing scattering path, which results in a fluctuating intensity (speckle) pattern at the detector. When the reaction is proceeding rapidly, i.e. many covalent bonds are formed per unit time, the scattering path also changes rapidly and the intensity fluctuates with a short decorrelation time constant. As the reaction progresses and the covalent bond formation rate slows, the intensity fluctuates more slowly as well, giving a longer decorrelation time. Therefore, the intensity decorrelation is directly related to the rate of the polymerization reaction. Rather than using the decorrelation time constant, which is the time it takes to reach a fixed correlation coefficient value ($1/e$), as a measure of the polymerization rate,

we used the value of the correlation coefficient at a fixed time. The lower the correlation coefficient, for a fixed delay time, the faster the composite is curing. Ideally, prior to initiating the polymerization reaction with the curing lamp, the correlation coefficient should be ~ 1 since the composite is stationary. The fact that we saw values lower than 1 before curing may be due to small motions within the soft composite prior to the reaction.

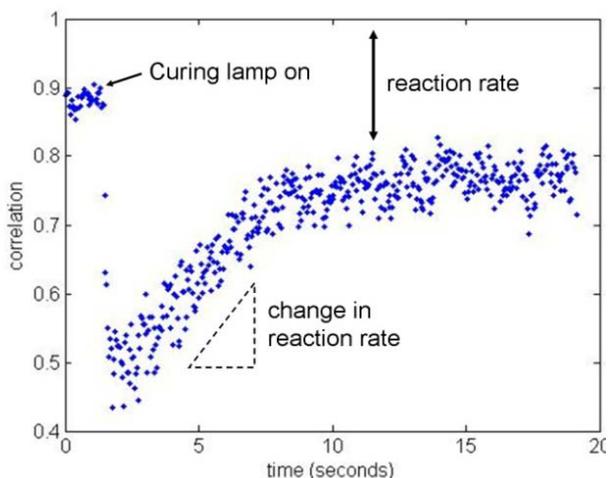


Fig. 2. Correlation coefficients for composite polymerization reaction, for a time delay of 40 ms between sequential images.

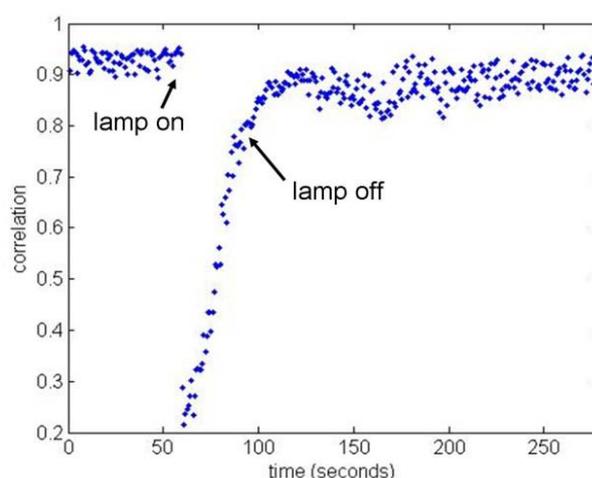


Fig. 3. Extended trial correlation coefficients for composite polymerization reaction, for a time delay of 40 ms between sequential images.

The rate of image acquisition is a tradeoff between recording fast enough to resolve the system dynamics but not so fast that the speckle pattern does not significantly change between subsequent frames. The data from the first 3 samples were recorded at a relatively high rate (500 fps) in order to be sure the speckle pattern didn't completely decorrelate between frames, however this limited the length of time we could record as we were constrained by computer storage limitations. After analyzing the data from these initial trials, we determined that 500 fps exceeded the rate required to capture the curing dynamics of the composite in our setup, and that 25 fps provided good dynamic range of the correlation statistics. Sample 4 was recorded at 25 fps, which allowed us to examine the behavior of the composite for a much greater period of time.

The correlation method we describe could potentially be used to investigate the effect of many variables on the curing rate, such as curing lamp intensity, illumination duration, composite composition and sample thickness, to name just a few. It would also be interesting to relate the data obtained with this technique to some physical characteristic of the composite, such as percent double bond conversion, which would allow us to directly compare these results with many previous studies on composite curing. As previously mentioned, it is our ultimate goal to use dynamic light scattering to assess the changing mechanical properties of dental composite as it cures, in order to study polymerization shrinkage stress. In conclusion, we have demonstrated a technique that uses dynamic light scattering to examine the polymerization curing behavior of light-activated dental composite. The sequential correlation coefficient between pairs of images provides a measure of the reaction rate, the first derivative of the reaction rate, and extent of the reaction. The experimental design for this method is simple and non-invasive, and potentially could be applied *in vivo*.

References

1. K. Anusavice Philips' Science of Dental Materials, Saunders, Philadelphia, (1996).
2. A. Peutzfeldt Resin composites in dentistry: the monomer systems // Eu.r J Oral. Sci. 105, 97-116 (1997).
3. R.L. Sakaguchi, B.D. Wiltbank, C.F. Murchison Cure induced stresses and damage in particulate reinforced polymer matrix composites: a review of the scientific literature // Dent. Mat. 21, 43-46 (2005).

Обработка сигналов в оптической когерентной томографии с использованием рекурсивной обратной свертки

М.А. Волынский

Санкт-Петербургский государственный университет

информационных технологий, механики и оптики

e-mail: maxim.volynsky@gmail.com

Важным аспектом обработки сигналов в оптической когерентной томографии является повышение разрешающей способности по глубине исследуемой среды. В работе используется метод рекурсивной обратной свертки с регуляризацией Тихонова применительно к задаче повышения разрешения при анализе интерференционных сигналов. Представлены результаты применения метода к модельным и реальным сигналам.

Введение

Оптическая когерентная томография (ОКТ) – известный метод анализа микроструктуры случайно-неоднородных сред с высоким разрешением (см., например, [1-2]), при этом разрешающая способность и точность реконструкции микроструктуры среды отчасти определяется математическими алгоритмами, используемыми при обработке сигналов ОКТ. В работе рассматривается алгоритм рекурсивной дискретной обратной свертки применительно к обработке сигналов ОКТ для повышения разрешения по глубине среды.

Как известно, сигнал ОКТ представляет собой свертку функции распределения отражения по глубине среды с корреляционной функцией излучения источника малой когерентности [1-5]. Поскольку характеристики источника, используемого в системе ОКТ, в том числе корреляционная функция излучения, известны априорно, возможно повышение разрешения с помощью процедуры обратной свертки.

Известны несколько алгоритмов обратной свертки, например, алгоритм Ван Циттерта [3], алгоритм противосвертки в частотной области, описанный в работе [4] и другие. Известные методы являются итерационными или основываются на интегральных преобразованиях, что существенно ограничивает быстродействие при обработке сигналов в ОКТ. Указанный недостаток устраняется при использовании динамических (рекурсивных) алгоритмов обратной свертки. Используемый в работе метод рекурсивной обратной свертки позволяет повысить разрешение по глубине исследуемой среды и обеспечивает повышенное быстродействие при выполнении операций обратной свертки.

Теоретические основы метода

Сигнал ОКТ, получаемый на выходе интерферометра малой когерентности можно представить в виде

$$s(k) = b(k) + a(k) \cos[\Phi(k)] + n(k), \quad (1)$$

где $b(k)$ – медленно изменяющаяся фоновая составляющая, $a(k)$ – амплитуда сигнала, содержащая информацию о структуре исследуемой среды, $\Phi(k)$ – полная фаза сигнала, $n(k)$ – шум наблюдения с нулевым средним, k – номер дискретного отсчета, $k = 1, 2, \dots, K$.

Простейшая процедура восстановления огибающей интерференционного сигнала, используемая, например, в работе [5], иллюстрируется блок-схемой, показанной на рис. 1.

Из исходного сигнала (1) с помощью фильтра нижних частот выделяется медленно изменяющаяся фоновая составляющая $b(k)$ с последующим ее вычитанием из сигнала (1). Далее сигнал возводится в квадрат, подвергается фильтрации нижних частот и из результата извлекается квадратный корень с получением оценки огибающей полезной составляющей исходного сигнала. Следует отметить, что показанные на схеме этапы обработки выполняются последовательно для каждого отсчета сигнала, т.е. используемый алгоритм является совместимым с рекурсивной фильтрацией.

Получаемый после применения рассмотренного алгоритма результат, как отмечалось выше, является сверткой A -скана с корреляционной функцией излучения источника и может быть записан в форме дискретной свертки:

$$a(k) = \sum_{n=0}^N \alpha(k-n)h(n), \quad (2)$$

где $h(k)$ – последовательность дискретных отсчетов корреляционной функции излучения источника, $\alpha(k)$ – A -скан.

Очевидно, что A -скан $\alpha(k)$ может быть получен путем свертки огибающей $a(k)$ интерференционного сигнала с функцией $h^{-1}(k)$, обратной $h(k)$. Импульсный отклик $h^{-1}(k)$ инверсного фильтра может быть записан в виде (см., например, [6-7])

$$h^{-1}(k) = \sum_{n=0}^N \frac{k^{-n}}{h(n)}. \quad (4)$$

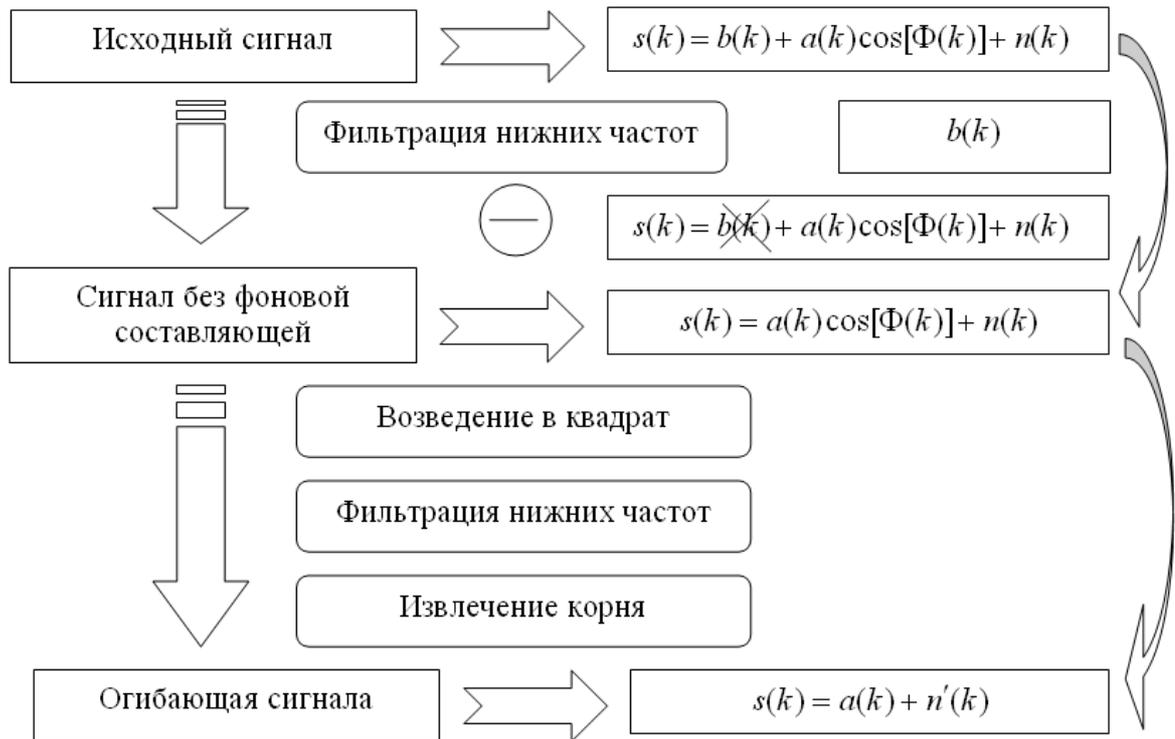


Рис. 1. Схема алгоритма обработки сигнала ОКТ

Так как для минимально-фазового фильтра всегда выполняется условие $h(0) \neq 0$, выражение (4) можно привести к виду

$$h^{-1}(k) = \frac{1}{h(0)[1 + h(1)k/h(0) + h(2)k^2/h(1) + \dots]} \quad (5)$$

и, обозначив $w = 1/h(0)$, $q(n) = h(n)/h(n-1)$, после подстановки (5) в (3) получим

$$\alpha(k) = wa(k) - \sum_{n=1}^N q(n)\alpha(k-n). \quad (6)$$

Выражение (6) определяет рекурсивный алгоритм обратной свертки при известной импульсной характеристике линейной системы.

Экспериментальные результаты

Исследование характеристик фильтра (6) проводилось с использованием модельных экспериментов и при обработке реальных сигналов, полученных в системе широкополной системе ОКТ на основе микроинтерферометра Линника, снабженного видеокамерой [5].

Общий недостаток операции противосвертки состоит в усилении влияния высокочастотного шума. Для исследования влияния шума на результат применения алгоритма рекурсивной обратной свертки был смоделирован набор огибающих, каждая из которых содержала 3 гауссовых пика различной интенсивности с расстоянием между пиками, равным их ширине. Количество отсчетов в каждом сигнале и количество сигналов в моделируемом срезе трехслойной среды по глубине было равно 120. К смоделированным *B*-сканам добавлялся белый гауссовский шум с нулевым средним и различной дисперсией.

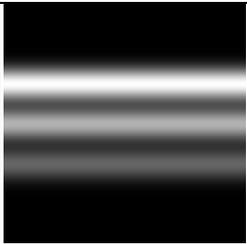
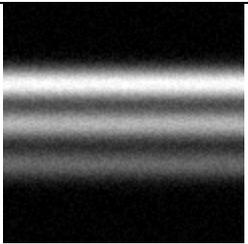
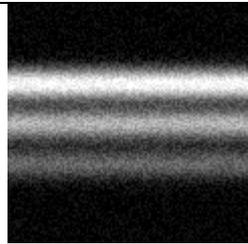
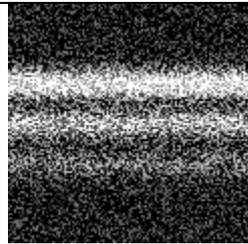
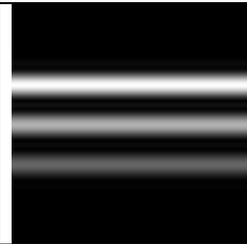
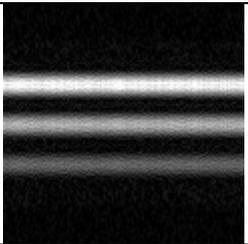
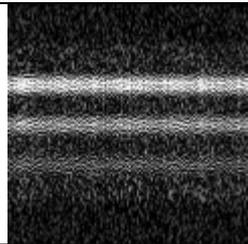
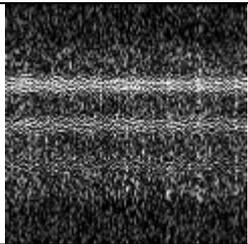
В табл. 1 представлены результаты применения алгоритма (6) к смоделированным *B*-сканам с различным средним квадратичным отклонением (СКО) шума, нормированным по отношению к максимальному значению амплитуды сигнала

Из результатов табл. 1 видно, что применение обратной свертки позволяет повысить разрешающую способность, однако приводит к некоторому возрастанию влияния шума.

Для уменьшения влияния шума на результат обратной свертки целесообразно применять методы регуляризации, например регуляризацию Тихонова [7]. В одном из вариантов алгоритма регуляризации Тихонова, используемом в настоящей работе, осуществляется сглаживание производной некоторого порядка от искомой функции с использованием среднего значения квадрата производной в качестве меры гладкости функции. С учетом дискретности задачи и необходимости сохранения независимости результата обработки текущего отсчета сигнала от последующих, в предлагаемом методе используется замена производной первого порядка на конечные разности на локальном участке функции, составляющем несколько последних обработанных отсчетов.

График зависимости отношения СКО шума до и после обратной свертки от отношения СКО шума до применения обратной свертки к максимуму амплитуды сигнала, представлен на рис. 2.

Таблица 1
Результаты применения алгоритма рекурсивной обратной свертки

СКО шума наблюдения до обратной свертки, %	0	5	10	50
Модельные <i>B</i> -сканы до обратной свертки				
<i>B</i> -сканы после обратной свертки				
Величина отношения СКО шума до и после обратной свертки, %	0	12	38	77

Из рис. 2 видно, что использование рекурсивной реализации регуляризации Тихонова позволяет уменьшить влияние шума.

Для апробации применения исследуемого метода рекурсивной обратной свертки к экспериментальным сигналам ОКТ были выбраны данные для сред с различной степенью неоднородности микроструктуры.

На рис. 3 представлены результаты применения метода к экспериментальным данным ОКТ. Из рис. 3 видно, что при обработке *B*-сканов с детерминированной структурой границ

предлагаемый метод обратной свертки позволяет выявить незаметные до обработки элементы (см. правую часть рис. 3 *a-b*). Применение исследуемого метода к обработке *B*-сканов среды со случайной структурой границ влечет появление артефактов (см. рис. 3, *z*). Указанный эффект объясняется сложностью разделения составляющей шума и случайной полезной составляющей сигнала.

В реальных системах характеристики корреляционной функции излучения источника могут быть искажены, например, влиянием дисперсии в среде. Однако часто достаточно ограничиться представлением корреляционной функции излучения источника в виде гауссовой функции с единственным параметром – полушириной.

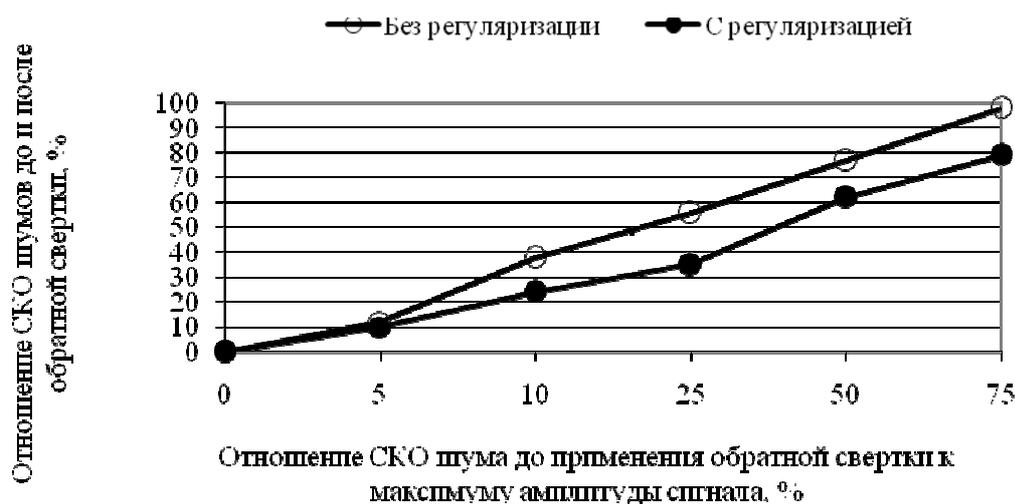


Рис. 2. Зависимость отношения СКО шума до и после обратной свертки от отношения СКО шума до применения обратной свертки к максимуму амплитуды сигнала

На рис. 4 показаны результаты обработки одного и того же *B*-скана с использованием в качестве корреляционной функции излучения источника гауссовых кривых с различной полушириной.

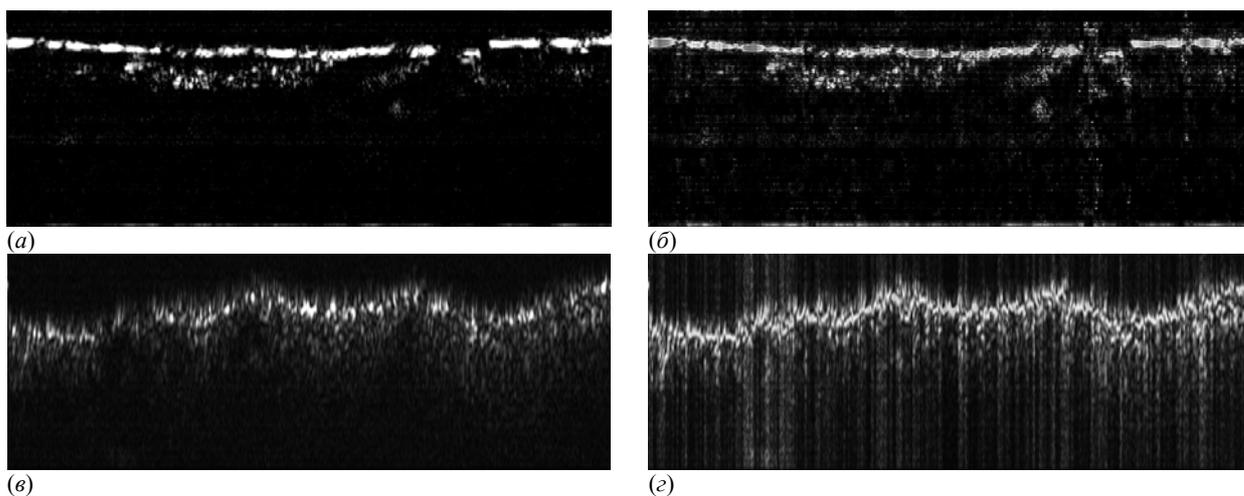


Рис. 3. *B*-скан среды с детерминированной структурой границ слоев до и после применения обратной свертки, соответственно (*a-b*), *B*-скан среды со случайной структурой границ слоев до и после применения обратной свертки, соответственно (*в-г*)

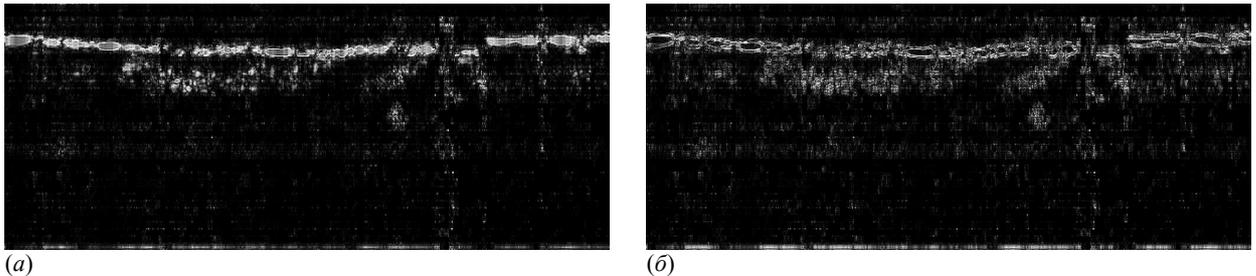


Рис. 4. Результат обратной свертки при использовании корреляционной функции излучения источника с различными характеристиками: полуширина гауссовой кривой соответствует полуширине корреляционной функции излучения источника (а); полуширина гауссовой кривой втрое превышает полуширину корреляционной функции излучения источника (б)

Из рис. 4 видно, что при использовании в расчетах в качестве корреляционной функции излучения источника функции с полушириной, не соответствующей истинной, могут иметь место искажения получаемых оценок микроструктуры среды, например, в виде «двоения» границ слоев (см. рис. 4, б).

Заключение

В работе рассмотрена возможность применения алгоритма дискретной рекурсивной обратной свертки с регуляризацией Тихонова применительно к обработке сигналов в ОКТ с целью повышения разрешения микроструктуры по глубине исследуемой среды. Показано, что применение предложенного алгоритма наиболее целесообразно в случае детерминированной структуры границ среды. Метод предпочтителен при повышенных требованиях к быстродействию процесса обработки и прост с точки зрения технической реализации.

Автор выражает признательность проф. И.П. Гурову за поддержку и полезное обсуждение результатов настоящей работы.

Литература

1. A.F. Fercher, W. Drexler, C.K. Hitzenberger, T. Lasser Optical coherence tomography – principles and applications // Rep. Prog. Phys., 2003. V. 66. P. 239–303.
2. P.H. Tomlins, R.K. Wang Theory, developments and applications of optical coherence tomography // J. Phys. D: Appl. Phys., 2005. V. 38. P. 2519-2535.
3. J. Hast, I. Gurov, E. Alarousu, A. Zakharov, R. Myllyla Enhancing the OCT images by the low-coherence fringe envelope deconvolution method // Proc. SPIE, 2004. V. 5486. P. 180-186.
4. R.K. Wang Resolution improved optical coherence-gated tomography for imaging through biological tissues // J. of Mod. Opt., 1999. V. 46. № 13. P. 1905-1912.
5. I. Gurov, A. Karpets, N. Margariants, E. Vorobeva Full-field high-speed optical coherence tomography system for evaluating multilayer and random tissues // Proc. SPIE, 2007. V. 6618. 661807.
6. А.Б. Сергиенко Цифровая обработка сигналов: Учебник для вузов. – СПб.: Питер, 2003. 608 с.
7. А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1986. 288 с.

Опыт лазерофотокоагуляции кровоточащей язвы желудка и двенадцатиперстной кишки

Ю.Г. Шапкин*, С.В. Капралов*, В.А. Гришаев*, А.Н. Башкатов**, Э.А. Генина**, В.В. Тучин**

*Саратовский государственный медицинский университет

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

Лечение кровоточащей гастродуоденальной язвы представляет серьезную проблему современной ургентной хирургии. Несмотря на значительные успехи, связанные с совершенствованием хирургической тактики, применением эндоскопической техники в диагностике и лечении язвенной геморрагии, летальность остается на высоком уровне, достигая 12-16% [1]. Основными причинами неблагоприятных исходов являются профузное кровотечение, летальность при котором достигает 30% [2] и рецидив язвенной геморрагии, отмечающийся у каждого седьмого пациента [3].

Имеются два основных направления снижения летальности при язвенных кровотечениях: выполнение экстренных операций как на высоте геморрагии, так и с превентивной целью и эффективный эндоскопический гемостаз, позволяющий воздержаться от экстренных операций [4].

Одним из эффективных способов эндоскопического гемостаза является лазерофотокоагуляция кровоточащей язвы [1,5]. Наша клиника (6-я городская больница г. Саратова) располагает собственным опытом применения лазерных технологий для эндоскопической остановки кровотечения из гастродуоденальной язвы.

Методику лазерного гемостаза используем с 1989 года. До 2004 года с этой целью использовали Nd-YAG лазер «Радуга-1» с мощностью излучения до 50 Вт. С июля 2004 года применяем полупроводниковый лазер «Lasermid 1-10» с аналогичными спектральными характеристиками (длина волны 1,06 мкм) и мощностью до 10 Вт. Полупроводниковый лазер обладает важными свойствами компактности и мобильности, не требует дополнительного охлаждения, что делает его чрезвычайно удобным в повседневной хирургической практике [6].

С целью лазерного гемостаза использовали бесконтактный и контактный способы коагуляции. В литературе имеется мнение о том, что бесконтактное воздействие более предпочтительно, вследствие отсутствия приваривания формируемого струпа к инструменту [1,3]. Однако оно не лишено определенных недостатков: трудность длительной экспозиции излучения на одну точку подвижной поверхности, быстрое повреждение торца световода с потерей мощности.

Механизм взаимодействия лазерного излучения YAG-Nd лазера с биологическим объектом описан недостаточно полно [7-9]. Для изучения лазерной коагуляции кровоточащей язвы нами были проведены собственные эксперименты *in vitro* на препарате резецированного желудка. При этом применялись разные способы лазерофотокоагуляции желудочной стенки при разных режимах работы лазера. После лазерного воздействия зона коагуляции иссекалась. Полученные препараты исследовались гистологически. После стандартной проводки по спиртам, кусочки ткани заливались в парафин. Срезы окрашивались гематоксилином и эозином, по методике ОКГ (оранжевый-красный-голубой) в модификации Д.Д. Зербино и Л.Л. Лукаевича (1988) [10], позволяющей определить фибриноидные изменения стенки сосудов. Таким образом исследовано 36 препаратов. После выполненных экспериментальных исследований методика лазерофотокоагуляции была апробирована в клинике для остановки кровотечения и профилактики его рецидива у 43 пациентов с язвой желудка и двенадцатиперстной кишки.

При бесконтактной коагуляции ожидалось обнаружить в препарате выраженную пленку коагуляционного некроза с минимальными изменениями в подлежащих слоях. Однако экспериментальные исследования показали, что для инициации коагуляции слизистой требуется высокая мощность излучения (более 10 Вт) и длительная экспозиция (не менее 10 секунд), что в условиях реальной эндоскопической операции нереально. Гистологическое исследование препаратов желудочной стенки после бесконтактного лазерного воздействия показало, что на слизистой развивался поверхностный некроз (рис. 1). В подслизистом слое обнаруживался деструктивный отек (рис. 2).

Основной задачей лазерной коагуляции является получение распространенного тромбоза кровеносных сосудов с минимальным повреждением желудочной стенки [11]. Поскольку кровеносные сосуды в основном сосредоточены в подслизистой оболочке, необходимо направить лазерное воздействие именно на этот слой желудочной стенки. Этому условию наиболее полно соответствует контактная коагуляция. Контактная коагуляция при меньшей мощности излучения и экспозиции всегда сопровождалась интерстициальной коагуляцией подслизистого слоя желудка. При этом отмечались фибриноидные изменения стенок кровеносных сосудов и их тромбоз (рис. 3). При контактной коагуляции реализовался механизм взаимодействия излучения с биотканью, приближающийся по эффекту к лазериндуцированной интерстициальной терапии. Отмечались более выраженные изменения кровеносных сосудов: в части их отмечалось запустевание, в других наблюдалось формирование интравазальных тромбов, фиксированных к интимае. В месте контакта световода с поверхностью язвы формировалась выраженная пленка коагуляционного некроза, защищавшая дефект слизистой от воздействия агрессивного желудочного содержимого (рис. 4).

Применение контактной коагуляции упростило технику выполнения лазерного гемостаза. Этот способ позволил снизить требования к выбору угла эндоскопического воздействия, что расширило его доступную зону.

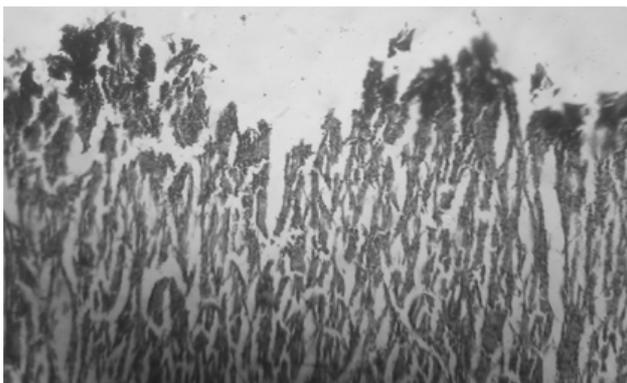


Рис. 1. Бесконтактная лазерофотокоагуляция. Поверхностный некроз слизистой оболочки желудка. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. 200

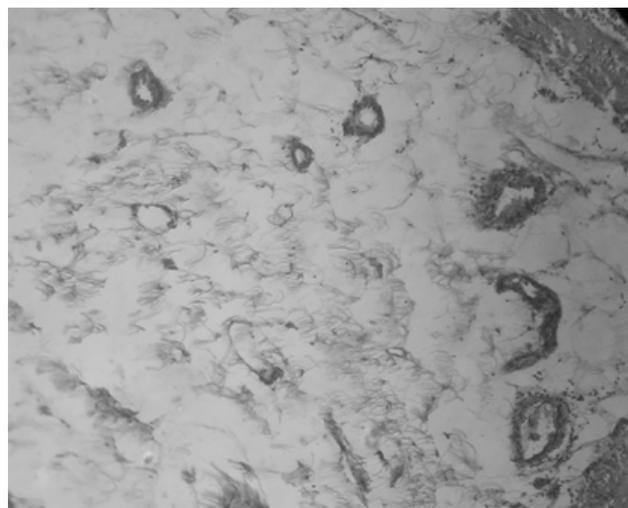


Рис. 2. Бесконтактная лазерофотокоагуляция. Деструктивный отек и некроз подслизистого слоя желудка. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. 200

Тем не менее нельзя не отметить определенных недостатков контактной лазерофотокоагуляции. При контактном воздействии трудно контролировать глубину повреждения стенки полого органа, что может привести к его перфорации. Недостаточно равномерное распределение излучения ограничивает площадь лазерного воздействия диаметром световода и его числовой апертурой (0,2 для кварцевого световода). Было необходимо решить задачи большего рассеивания излучения в тканях и защиты подлежащих глубоких слоев желудочной или дуоденальной стенки.

Рассматривая данный вопрос, мы встретили литературные данные об использовании фибринового клея фирмы «Тиссукол», позволяющего значительно повысить свертывающий потенциал в периульцерозной зоне [2].

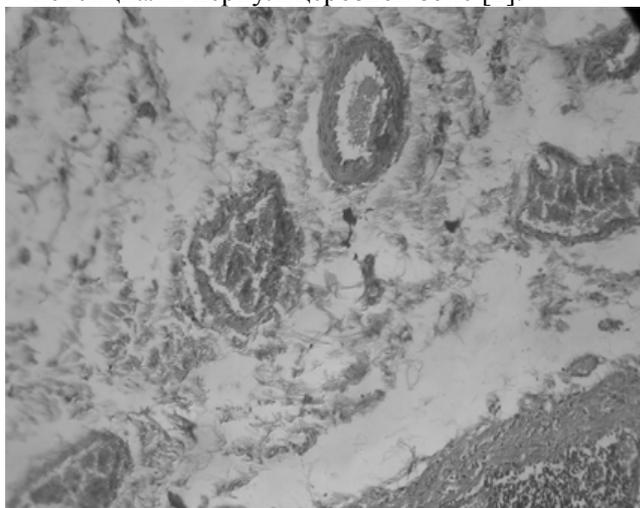


Рис. 3. Контактная лазерофотокоагуляция. Деструктивный отек и некроз подслизистого слоя желудка. Стенки сосудов в состоянии фибриноидного набухания и некроза. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. 200

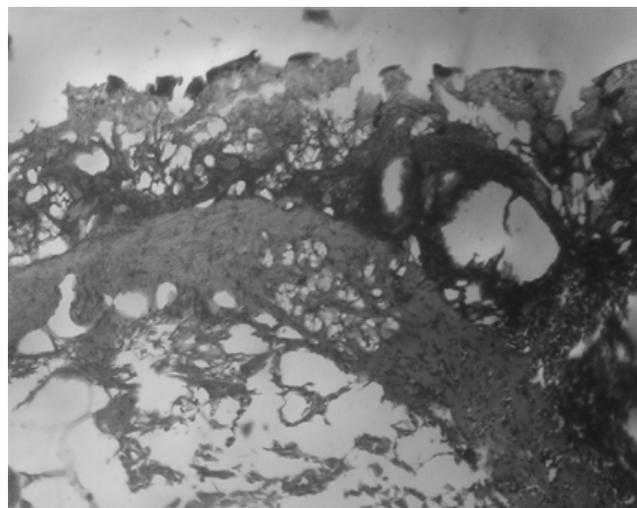


Рис. 4. Контактная лазерофотокоагуляция. Пленка коагуляционного некроза. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. 200

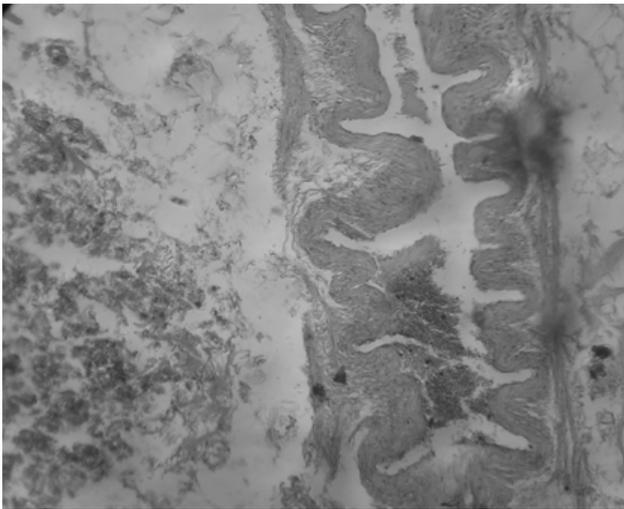


Рис. 5. Контактная лазерофотокоагуляция с формированием гемопломбы. Артерия подслизистого слоя желудка со «звездчатым» просветом и внутрисосудистой агрегацией эритроцитов. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. 200

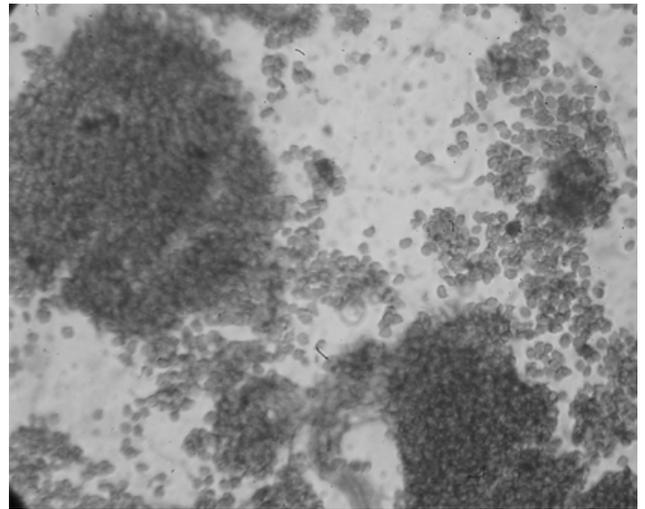


Рис. 6. Лазериндуцированная агрегация эритроцитов в месте инъекции ауто-крови. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. 400

С целью усовершенствования контактной лазерофотокоагуляции и для придания ей свойств фибринового клея нами была разработана следующая методика (заявка на изобретение «Способ эндоскопического гемостаза» №2005107250 14.03.2005). Непосредственно в ходе эндоскопического исследования у больного из локтевой вены забиралось шприцем 8 мл крови; нативная кровь больного при помощи эндоскопического инъектора вводилась в подслизистую по периферии источника геморагии в четыре точки (в каждую точку по 2 мл крови); вслед за инъекцией следовала контактная лазерофотокоагуляция источника кровотечения. При инъекционном введении аутокрови происходило сдавление аррозированных сосудов создаваемой гематомой, просвет последних приобретал «звездчатый» вид (рис. 5). При последующей контактной лазерофотокоагуляции лазерное излучение интенсивно поглощалось инъекционной кровью, что приводило к формированию распространенной зоны коагуляции в подслизистом слое желудка или двенадцатиперстной кишки. В то же время инъекционная кровь экранировала подлежащие слои стенки полого органа, что защищало ее от перфорации. Поглощение лазерного излучения инъекционной аутокровью приводило к ее некаскадному свертыванию, агрегации эритроцитов и тромбоцитов (рис. 6). Таким образом моделировался эффект введения фибринового клея. Гемопломбирование с последующей лазерофотокоагуляцией позволяло создать компрессию аррозированных сосудов; выполнить контактную лазерокоагуляцию язвы; защитить подлежащие слои от перфорации; повысить свертывающий потенциал в периульцерозной области.

Данная методика была успешно применена для остановки язвенного кровотечения у 12 пациентов. Рецидива геморагии в этой группе больных не отмечено. Два пациента были оперированы превентивно по экстренным показаниям через 12 часов после выполнения эндогемостаза. Исследование операционных препаратов показало наличие смешанных тромбов в кровеносных сосудах периульцерозной области и в дне язвы (рис. 7).

Всего лазерный гемостаз применялся у 43 больных. Инициальный гемостаз производился у 31 пациента; превентивное эндоскопическое воздействие при предрецидивном синдроме – у 12 человек (табл. 1).

У 8 больных с продолжающимся кровотечением лазерофотокоагуляция комбинировалась с гемопломбированием язвы. Гемопломбирование применялось в ходе превентивной лазерофотокоагуляции в 4 наблюдениях. Инициальный эндоскопический гемостаз оказался успешен у всех больных. Рецидив кровотечения был отмечен у 4 пациентов. При этом в 2 случаях применялся повторный эндоскопический гемостаз, а 2 больным выполнены экстренные операции. Кроме того, в 7 наблюдениях применялось повторное эндоскопическое воздействие. Имел место один случай перфорации стенки желудка при локализации язвы на малой кривизне. Умер один больной вследствие послеоперационной пневмонии. Эффективность лазерного гемостаза в целом составила 90,7%.

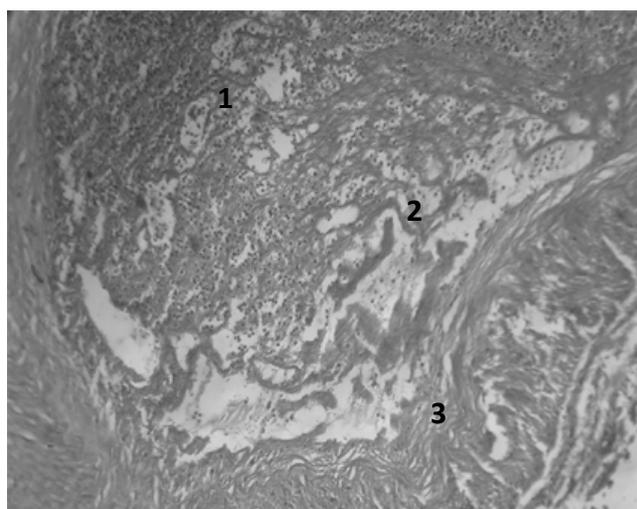


Рис. 7. Обтурирующий фибрино-эритроцитарный тромб в аррозированной артерии в дне язвы желудка. Окраска гематоксилин и эозин. Ув. 200. 1 – фибрино-эритроцитарный тромб; 2 – стенка сосуда в состоянии фибриноидного набухания; 3 – дно язвы

Таблица 1

Клинические результаты лазерофотокоагуляции кровоточащей язвы желудка и двенадцатиперстной кишки

Клинические результаты эндогемостаза	Инициальный эндогемостаз	Превентивное эндоскопическое воздействие
Количество пациентов	31	12
Гемопломбирование язвы	8	4
Повторное эндоскопическое воздействие	4	3
Рецидив кровотечения	1	3
Повторный эндогемостаз	-	2
Эффективность эндогемостаза	96,7%	75%

Таким образом, накопленный нами опыт применения лазера для остановки язвенного кровотечения позволяет считать лазерофотокоагуляцию одним из надежных и удобных способов эндоскопического гемостаза.

Литература

1. В.И. Ручкин, В.В. Семенов, В.Ф. Чернов и др. Применение неодимового лазера для эндоскопического гемостаза гастродуоденальных кровотечений // Современные проблемы экстренного и планового лечения больных язвенной болезнью желудка и двенадцатиперстной кишки: Материалы Всерос. Конф. Хирургов. – Саратов, 2003. – С. – 141.
2. Ю.В. Грубник, В.В. Грубник, И.В. Московченко и др. Применение локального эндоскопического гемостаза в комплексном лечении больных пожилого и старческого возраста с кровоточащими гастродуоденальными язвами // Вісник морської медицини, 2001. - №2 (14) (квітень-червень). С. 14-19.
3. L. Caren Woods Gastrointestinal Bleeding // Best Practice of Medicine, 2002. – May № 13. – P. 47-52.
4. В.К. Гостищев, М.А. Евсеев, Р.А. Меграбян и др. Возможности эндоскопического гемостаза в лечении гастродуоденальных язвенных кровотечений // Материалы 9-го Московского Междунар. Конгр. по эндоскопической хирургии / Под ред. проф. Ю.И. Галлингера. – М., 2005. – С. 95-97.
5. L. Esterowitz, C. Hoffman, D. Tran et al. Angioplasty with a Laser and Fiber Optics // Optical and Lasers Technology in Medicine, 1986. – V. 605. - P. 32-36.
6. А.В. Гейниц, В.И. Елисеенко Особенности взаимодействия излучения полупроводникового лазера с биологическими тканями // Полупроводниковые и твердотельные лазеры в медицине – 2000: Тез. докл. III междунар. семинара. – СПб., 2000. – С. 5-8.
7. А.И. Неворотин, А.А. Жлоба, И.К. Ильясов и др. Суррогат живой ткани для тестирования хирургических лазеров. // Бюл. эксперим. биол. и мед. - 1996. - №11. - С. 597-600.

8. А.И. Неворотин Введение в лазерную хирургию: Учебное пособие. - СПб.: СпецЛит, 2000. - 175 с.
9. R.M. Verdaasdonk, E.D. Jansen, F.C. Holstege, C. Borst Mechanism of CW Nd: YAG laser recanalization with modified fiber tips: influence of temperature and axial force on tissue penetration in vitro // Laser Surg. Med. - 1991. - Vol. 11. - P. 204-212.
10. Д.Д. Зербило, Л.Л. Лукасевич Диссеминированное внутрисосудистое свертывание крови – М.: Медицина, 1988. – 123 с.
11. P. Kiefhaber, F. Huber, K. Kiefhaber Endoscopic use of the neodymium YAG laser in the upper and lower gastrointestinal tract. // Langenbecks Arch. Chir. Suppl., 1989. – Vol. II. - № 7. – S. 331-336.

Модель проницаемости дентина

Н.А. Трунина, В.Л. Дербов, В.В. Тучин, Г.Б. Альтшулер*

Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

**Санкт-Петербургский государственный университет*

информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

Предложена простая модель проницаемости дентина зуба человека по отношению к химическим агентам, используемым в современных технологиях управления оптическими параметрами биотканей при лазерной диагностике и фотодинамической терапии. Модель учитывает многокомпонентность структуры дентина, состоящего из денальных тубул, окруженных слоем более плотного и однородного перитубулярного дентина, а также более рыхлого и неоднородного интертубулярного дентина, заполняющего пространство между тубулами. Расчет проницаемости слоя дентина проводился для воды и перекиси водорода, при этом диаметр тубул и плотность их числа были взяты из анализа данных электронной микроскопии. Это дает возможность рассчитать распределение проницаемости по поверхности зуба при известных коэффициентах диффузии компонентов, учитывая вариации диаметров тубул, плотности их числа и толщины дентинового слоя.

Введение

Исследование проницаемости дентина зуба человека по отношению к различным химическим агентам представляет интерес в широком контексте проблем связанных с лечением зубов и уходом за ними. Контроль проницаемости может осуществляться лазерно-спектроскопическими методами и с помощью оптической когерентной томографии (ОКТ). Проникновение химического агента в толщу зубной ткани может существенно повлиять на значения ее оптических параметров, например, увеличить глубину проникновения при использовании ОКТ в диагностических целях. Знание проницаемости важно для решения ряда проблем фотодинамической терапии. В ряду этих проблем особое место занимают новые косметические технологии улучшения цвета зубов посредством введения отбеливающих химических веществ с последующей лазерной активацией их действия. Среди других химических веществ важнейшую роль играют вода и перекись водорода, так как они оказывают значительное воздействие на механические свойства зуба. Так, например, воздействие 30 % раствором перекиси водорода в течение 24 часов привело к изменениям поверхности интертубулярного дентина и значительно уменьшило его твердость и модуль Юнга [1]. В настоящей статье предлагается простая модель проницаемости дентина, учитывающая основные особенности его строения. Эта модель включает в себя денальные тубулы, окруженные слоем более плотного и однородного перитубулярного дентина. Пространство между тубулами заполнено, менее плотным и менее однородным интертубулярным дентином. Расчет проницаемости слоя дентина проводился для воды и перекиси водорода, при этом диаметр тубул и плотность их числа были взяты из данных электронной микроскопии. Показано, что изменения проницаемости более всего чувствительны к толщине перитубулярного слоя, особенно к его зависимости от диаметра тубул. Диапазон изменений проницаемости ограничен значениями коэффициентов диффузии вещества тубул, перитубулярного и интертубулярного дентинов. Модель дает возможность рассчитать распределение проницаемости по поверхности зуба, учитывая вариации диаметров тубул и плотности их числа.

Модель проницаемости дентина

На рис.1 представлена микрофотография структуры дентина зуба человека, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) [2]. Основными компонентами дентина зуба человека являются гидроксипатит (72 % массы), органические вещества (18 % массы) и вода

(10 % массы). Перитубулярный дентин представляет собой сплошной минеральный матрикс (гидроксиапатит, 90-95 %) с погруженными в него коллагеновыми волокнами (5 %) и некоторым количеством воды. Интертубулярный дентин представляет собой матрикс из коллагена-I (20 %), усиленный гидроксиапатитными нанокристаллами (70 %), и содержит 10 % воды. Тубулы имеют внутренний диаметр в диапазоне от 0.5 до 4 мкм в зависимости от области зуба [3]. Плотность числа тубул также в значительной степени зависит от определенной области зуба. Левая часть схемы зуба на рис.2 иллюстрирует распределение плотности тубул выраженное в числе тубул на 0.1 мм [4]. Среднее значение плотности тубул изменяется от 9 до 24 тубул на 0.1 мм, т.е. от 8100 до 57600 тубул на 1 мм². Оценка предельных изменений плотности тубул приводит к значениям от 7 до 30 тубул на 0.1 мм, т.е. от 4900 до 90,000 тубул на 1 мм².

Тубулы имеют различные типы ответвлений, которые можно классифицировать по размеру, направлению и местоположению [3]. Главные ответвления с внутренним диаметром 0.5-1 мкм направлены преимущественно так же, как и основная тубула, и обычно расположены вблизи границ раздела «дентин-эмаль» и «цемент-дентин». Термин «тонкое ответвление» используется для описания ветвей малой толщины, отходящих от основной тубулы под углом примерно 45° к ее стенке. Такие ответвления располагаются на расстоянии 3-5 мкм друг от друга и пронизывают интертубулярный дентин, часто простираясь до 50 мкм через 2-5 тубулы. В деминерализованном дентине их диаметр составляет 300-700 нм на выходе из основной тубулы. Деминерализованный дентин так же имеет мелкие поры во всем объеме интертубулярного вещества. Диаметр этих пор находится в диапазоне от 25 до 200 нм, большинство пор имеет диаметр приблизительно 100-150 нм. В недеминерализованном дентине большинство таких пор выглядит как мелкие полые ответвления, которые имеют внутренний диаметр 50-100 нм и проходят почти перпендикулярно к дентальным тубулам через перитубулярный дентин в интертубулярный матрикс (см. рис3).



Рис. 1. СЭМ-микрофотография дентина зуба человека [1]. На рисунке хорошо видны тубулы, более плотный и однородный перитубулярный дентин и менее плотный и более неоднородный интертубулярный дентин.

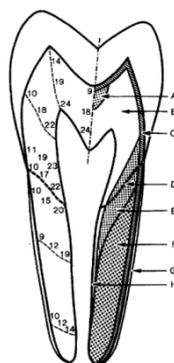


Рис. 2. На схеме зуба показаны плотность дентальных тубул (число тубул на 0.1 мм, левая часть) и распределение тонких тубулярных ответвлений (правая часть).

Шесть штриховых линий в левой части схемы показывают места подсчета тубул, а цифры вдоль этих линий - среднее значение числа тубул на трех уровнях по глубине: внутреннем (50 мкм от преддентина), среднем и внешнем (250 мкм от границ раздела «дентин-эмаль» и «цемент- эмаль»). Буквами А-Н отмечены области, различающиеся по плотности числа тубул и характеру их ветвления: А – область под окклюзионной фиссурой, В – основная часть коронального дентина и наиболее пульпарная часть корневого дентина, С – наружный 250-мкм слой дентина от коронки и корня, D – дентальные тубулы, соответствующие переходу между цементом и эмалью, E – переходная зона с каждой стороны D, F – основная часть корневого дентина, G – цемент зуба, H – преддентин [3].

В качестве простейшей модели для описания диффузии химического агента через такую твердую биоткань рассмотрим плоский слой материала с тремя различными коэффициентами диффузии вдоль тубул (цилиндров, заполненных водой), вдоль перитубулярных структур (полых цилиндров из более плотного и менее проницаемого вещества) и в интертубулярном пространстве. На рис.4 показан вид тубул с торца. Области перитубулярного дентина представляют собой белое кольцо вокруг отверстия каждой тубулы (изображение слева). Изображение справа представляет собой распределение тубул в данной модели. Распределение тубул в дентине зуба человека можно представить в виде периодической структуры, наподобие узлов кристаллической решетки, со случайным смещением последних на расстояние (L) примерно в 20% от постоянной решетки (L_0). Чтобы плотность числа узлов решетки была равна плотности числа тубул (N), расстояние L_0 должно равняться среднему межатубулярному расстоянию, которое определяется выражением [4]

$$L_0 = 1/\sqrt{N} . \quad (1)$$

Для такой трехкомпонентной однослойной модели, показанной на рис.4 и 5, коэффициент проницаемости диффундирующих веществ может быть представлен как взвешенная сумма коэффициентов проницаемости P_i различных областей (тубул, перитубулярного и интертубулярного дентинов)

$$P_D = f_{tub}P_{tub} + f_{itub}P_{itub} + f_{ptub}P_{ptub} , \quad (2)$$

где весовые коэффициенты пропорциональны площади поперечного сечения каждой из указанных выше областей, а в сумме равны единице.

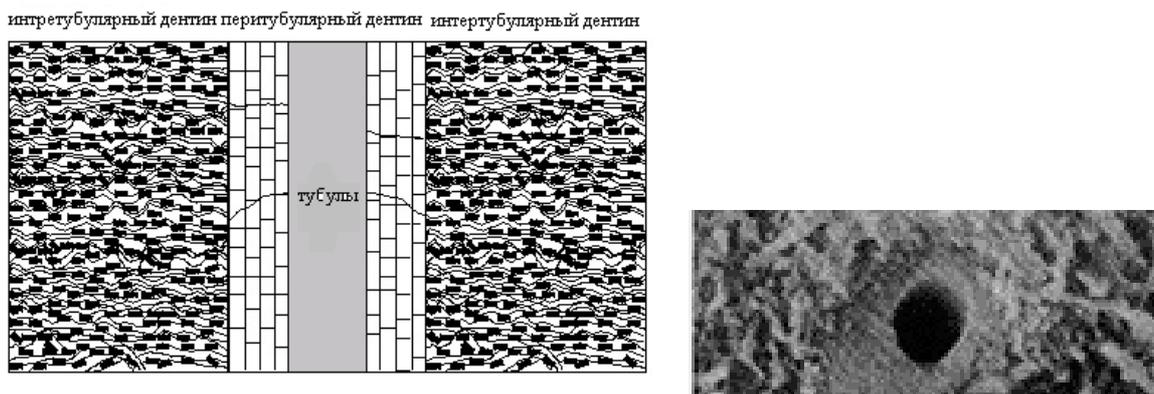


Рис. 3. Модель дентина для описания распространения света/вещества через ткань (сверху). Кроме тубулы, перитубулярной и интертубулярной областей, схематически показаны тонкие тубулярные микроответвления, проходящие почти перпендикулярно тубуле через слой перитубулярного дентина в интертубулярный матрикс [1].

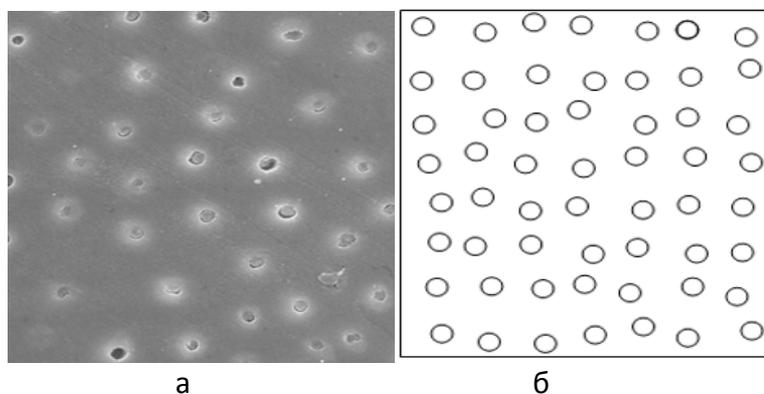


Рис. 4. Структура дентина зуба человека: а – изображение, полученное с помощью СЭМ в плоскости, перпендикулярной дентиновым тубулам; б – соответствующая модель распределения тубул, которое можно представить в виде периодической структуры типа кристаллической решетки со случайным смещением узлов на расстояние (L) примерно в 20% от постоянной решетки (L_0).

Для данной модели выполняются следующие соотношения:

$$f_{tub} + f_{itub} + f_{ptub} = 1, \quad (3)$$

$$P_j = \frac{D_j}{h_D}, \quad (4)$$

$$f_{itub} = \frac{\pi d_{tub}^2}{4S} N_{tub}, \quad (5)$$

$$f_{ptub} = \frac{\pi(d_{ptub}^2 - d_{tub}^2)}{4S} N_{tub}, \quad (6)$$

$$f_{itub} = 1 - (f_{tub} + f_{ptub}), \quad (7)$$

где $j = tub, itub, \text{ и } ptub$, D_j - коэффициенты диффузии в различных компонентах дентина; h_D - толщина дентинового слоя, вырезанного перпендикулярно направлению тубул; d_{tub} - среднее значение диаметра тубул; d_{ptub} - среднее значение внешнего диаметра перитубулярной области, представляющей собой полый цилиндр с внутренним диаметром d_{tub} ; N_{tub} - число тубул в пределах площади поверхности дентинового образца S , т. е. N_{tub}/S - среднее значение плотности числа тубул.

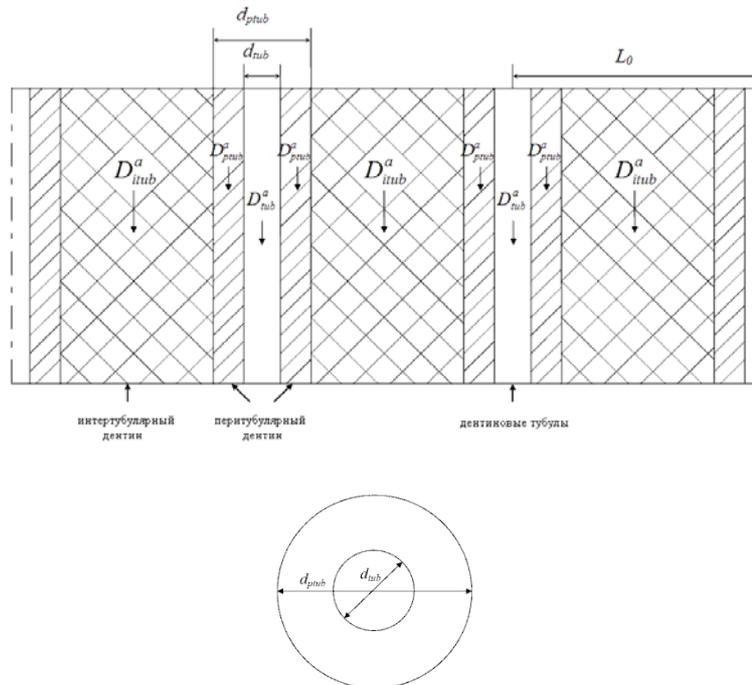


Рис. 5. Теоретическая трехкомпонентная модель дентина зуба человека.

Проницаемость всего зуба можно определить, используя описанную выше трехкомпонентную модель для дентина и границы раздела «дентин - эмаль», а также одно- или двухкомпонентную (с учетом призматической структуры эмали) модель диффузии через эмаль. В этом случае полный коэффициент проницаемости P_T системы «дентин, +пограничный слой+эмаль» определяется как

$$\frac{1}{P_T} = \frac{1}{P_D} + \frac{1}{P_{DE}} + \frac{1}{P_E}, \quad (8)$$

где P_D , P_{DE} , и P_E - коэффициенты проницаемости дентина, пограничного слоя и эмали, соответственно. P_D определяется непосредственно из соотношения (2), P_{DE} и P_E из аналогичных соотношений с соответствующими структурными элементами и значениями параметров.

Численные оценки

Объемная проницаемость дентина зависит от структурных параметров биоткани вследствие различия локальных коэффициентов диффузии дентиновых тубул, перитубулярного и интертубулярного дентина. Для перекиси водорода и воды были взяты следующие коэффициенты диффузии: $D_{itub} = 3.6 \times 10^{-7}$ см²/с, $D_{tub} = 3.6 \times 10^{-6}$ см²/с, $D_{ptub} = 3.6 \times 10^{-8}$ см²/с - для перекиси водорода; $D_{itub} = 1.74 \times 10^{-6}$ см²/с [5]; $D_{tub} = 1.74 \times 10^{-5}$ см²/с; $D_{ptub} = 1.74 \times 10^{-7}$ см²/с - для воды. Толщина слоя бралась равной 1 мм. Диаметр тубул варьировался от 0.5 до 4 мкм, а плотность числа тубул - от 10000 до 90000 на мм². Как видно из приведенных выше значений коэффициентов диффузии, наиболее важную роль в формировании полного коэффициента проницаемости играет толщина перитубулярного слоя. Если посмотреть на данные электронной микроскопии (рис.1), то можно увидеть, что толщина перитубулярного слоя приблизительно равна диаметру тубулы. Однако данное изображение получено для вполне определенного радиуса, и соотношение между диаметром тубулы и толщиной окружающего ее перитубулярного слоя. В литературе имеются свидетельства варибельности толщины перитубулярного дентина. В частности, изменение толщины слоя перитубулярного дентина наблюдалось при воздействии химическими веществами, такими как кислоты [6,7]. В наших расчетах мы использовали две модели. В первой из них мы предполагали, что толщина слоя перитубулярного дентина постоянна и равна наименьшему диаметру тубулы. Результаты расчетов для этого случая приведены на рис.6 и 7, где показана зависимость проницаемость дентина от диаметра тубул и плотности их числа для перекиси водорода и воды, соответственно. Как можно видеть, значение проницаемости меняется почти на порядок величины, причем, естественно, зависимость от диаметра квадратичная, а от числе тубул линейная. Во второй модели мы предполагали, что отношение толщины перитубулярного слоя к диаметру тубулы является постоянной величиной. В этом случае мы наблюдали очень небольшие изменения значения проницаемости. Объяснение заключается в том, что увеличение проницаемости за счет большей общей площади поперечного сечения тубул компенсируется уменьшением проницаемости за счет увеличения перитубулярной области, которая имеет наименьший коэффициент диффузии. Таким образом, измеряя полную проницаемость дентинового слоя области зуба с различными диаметром тубул и плотностью их числа, и сравнивая эти результаты с теоретическими оценками, можно судить об отношении толщины перитубулярного дентина к диаметру тубулы.

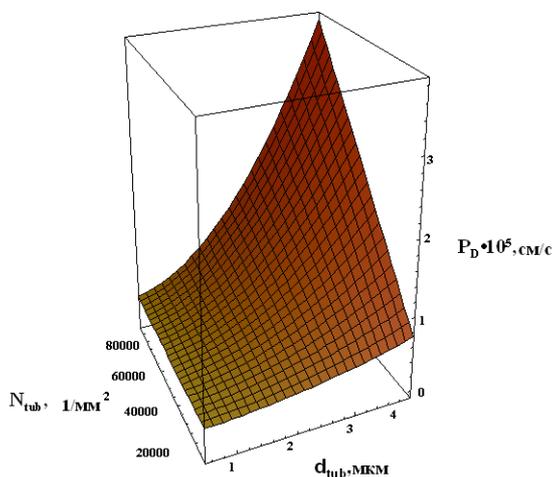


Рис. 6. Проницаемость дентинового слоя в зависимости от диаметра тубул и плотности их числа для перекиси водорода.

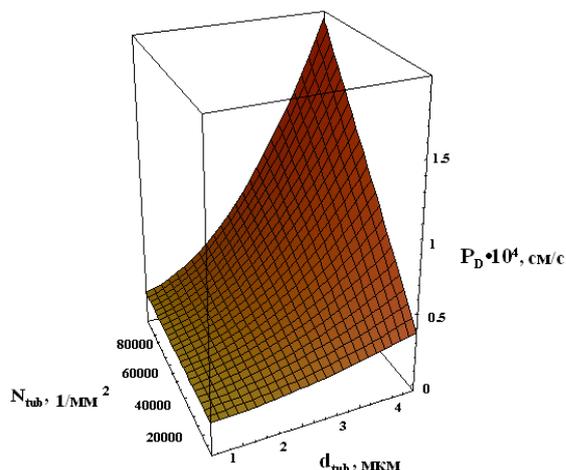


Рис. 7. Проницаемость дентинового слоя в зависимости от диаметра тубул и плотности их числа для воды.

Выводы

Предложена простая модель проницаемости дентина, учитывающая различие коэффициентов диффузии химических агентов через его структурные элементы. Модель можно использовать для описания диффузии отбеливающих веществ в различных областях дентина с различным диаметром тубул и плотностью их числа. Такое описание особенно необходимо в

случае, когда за счет диффузии химических агентов осуществляется управление оптическими свойствами биотканей зуба.

Модель может быть использована для описания многослойных твердых тканей таких как дентин, граница раздела «дентин - эмаль» и эмаль.

Литература

1. M. Sivakumar, V. Oliveira, S. Eugénio, R. Vilar Laser treatment of human dental hard tissues using UV radiation // ICALEO (2006).
2. A. Kishen, S. Vedantam Hydromechanics in dentine: Role of dentinal tubules and hydrostatic pressure on mechanical stress-strain distribution // Dental Materials (2007), <file:///D:/Tooth-07/dx.doi.org/10.1016/j.dental.2006.11.018>
3. I.A. Mjör, I. Nordahl The density and branching of dentinal tubules in human teeth // Archs. Oral Biol. 41, 401-412 (1996).
4. J.H. Kinney, J. Oliveira, D.L. Haupt, G.W. Marshall, S.J. Marshall // J. Mater. Sci.: Mater. M. 12, 743 (2001).
5. F.W. Wehrli *et al.* // Annals of Biomedical Eng. 33 (1), 79-86 (2005).
6. G.W. Marshall Jr., M. Balooch, R.J. Tench, J.H. Kinney, S.J. Marshall Atomic force microscopy of acid effects on dentin // Dental Materials 9, 265–268 (1993).
7. G.W. Marshall Jr., N. Inai N., I.C. Wu-Magidi, M. Balooch, J.H. Kinney, J. Tagami, *et al.* Dentin demineralization: effects of dentin depth, pH and different acids // Dental Materials 13, 338–343 (1997).

Исследование оптического просветления дентина

Н.С. Герасимова, Э. А Генина, Трунина Н.А., А. Н. Башкатов, В.И. Кочубей, В.В. Тучин
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Введение

Для применения света в диагностической медицине, важно понять влияние распространения света в микроструктурах ткани. Многообразие структур биотканей определяет различный характер прохождения света через них. Рассмотрим особенности строения зубной ткани с точки зрения прохождения света через нее.

Целью данной работы является исследовать оптические свойства дентина в интактном состоянии и после воздействия иммерсионной жидкости.

Строение и физико-химические свойства зуба

Зубы (dentes) - органы, состоящие из твердых (дентин, эмаль, гидроксиапатит (цемент)) и мягких (пульпа зуба) тканей, принимающие участие, преимущественно, в механической обработке пищи и артикуляции (рис. 1).

Твердые ткани зуба состоят из эмали, дентина и цемента. Основную массу зуба составляет дентин, который в области коронки зуба покрыт эмалью, а в области корня — цементом. В полости зуба расположена мягкая ткань — пульпа. Зуб укреплен в альвеоле с помощью периодонта, который расположен в виде узкой щели между цементом корня зуба и стенкой альвеолы. [6]

Таким образом в молочных и постоянных зубах различают:

- Коронку (corona dentis) - часть зуба, выступающую в полость рта. В коронке зуба находится полость зуба, которая переходит в зубной канал.
- Корень (radix dentis), находится в специальном углублении челюсти — альвеоле. Основная функция корня – крепление зуба к челюсти с помощью мощного связочного аппарата.
- Шейку (cervix dentis) - небольшое сужение на границе между коронкой и корнем зуба. В этом месте заканчивается эмалевый покров коронки зуба и начинается цемент (cementum), которым покрыт корень зуба.

В составе зуба выделяют минерализованные и неминерализованные ткани. К первым относятся эмаль, дентин и цемент. Дентин и цемент происходят из стволовых клеток мезодермы, эмаль является производным эктодермы. В их химическом составе преобладают неорганические компоненты, а также присутствуют органические соединения и вода (табл.1). Пульпа — единственная мягкая (неминерализованная) ткань в составе зуба.

Таблица 1 [7]

Химический состав эмали, дентина и цемента (в % от массы)

	Кальций	Фосфор	Магний	Карбонаты	Вода	Органические вещества
Эмаль	36-36,7	17	0,45	2,5	3,8	0,3-1,3
Дентин	27	13	0,40	3,3	10	20
Цемент	30	15-17	0,45	3-4	12	20-26

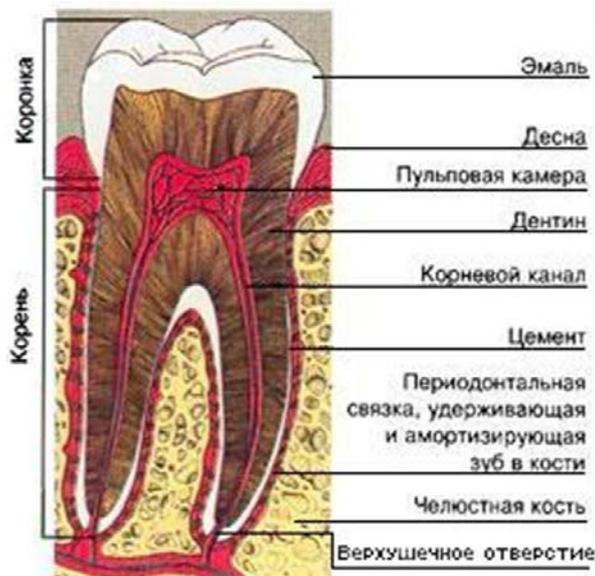


Рис. 1. Строение зуба [6]

Дентин (*substantia eburnea, olentinum*) — обызвествленная ткань зуба, образующая его основную массу и определяющая его форму. Дентин часто рассматривают как специализированную костную ткань. В области коронки он покрыт эмалью, в корне — цементом. Вместе с преддентином дентин образует стенки пульпарной камеры. Последняя содержит пульпу зуба, которая эмбриологически, структурно и функционально составляет с дентином единый комплекс, так как дентин образуется клетками, лежащими на периферии пульпы, — одонтобластами и содержит их отростки, находящиеся в дентинных трубочках (канальцах). Благодаря непрерывной деятельности одонтобластов отложение дентина продолжается в течение всей жизни, усиливаясь, в качестве защитной реакции, при повреждении зуба.

Таблица 2

Процентное отношение веществ в дентине [6, 7]

Неорганические вещества		70-72%
	гидроксиапатит	
	карбонатапатит	
	фосфат	
	карбонат	
	фторид кальция	
	вода	10%
Органические вещества		20-28%
	<u>нерастворимые</u> коллаген структурные гликопротеины протеогликаны, гликозаминогликаны фосфопротеины	89-90%
	<u>растворимые</u> собственно белки дентина Са-связывающие белки с молекулярной массой 11 кДа. сывороточные белки белки крови, проникающие через кровеносные сосуды (сывороточные альбумины, β и γ-глобулинами, ферментами гликолиза, цикла трикарбоновых кислот, фосфатазами и трансаминазами)	10%
	лимонная кислота (образует хелатные комплексы с кальцием для передачи его во внутрь гидроксиапатита)	1%

Дентин имеет светло-желтую окраску, обладает некоторой эластичностью; он прочнее кости и цемента, но в 4—5 раз мягче эмали. Он состоит из обызвествленного межклеточного вещества, пронизанного дентинными трубочками, содержащими отростки одонтобластов, тела которых лежат на периферии пульпы. Между трубочками располагается интертубулярный дентин.

Периодичность роста дентина обуславливает наличие в нем ростковых линий, расположенных параллельно его поверхности.

Межклеточное вещество дентина представлено коллагеновыми волокнами и основным веществом (содержащим преимущественно протеогликаны), которые связаны с кристаллами гидроксиапатита. Последние имеют вид уплощенных шестигранных призм или пластинок размерами 3-3,5 x 20-60 нм и значительно мельче, чем кристаллы гидроксиапатита в эмали. Кристаллы откладываются в виде зерен и глыбок, которые сливаются в шаровидные образования - глобулы, или калькосфериты. Кристаллы обнаруживаются не только между коллагеновыми фибриллами и на их поверхности, но и внутри самих фибрилл. Обызвествление дентина неравномерно.

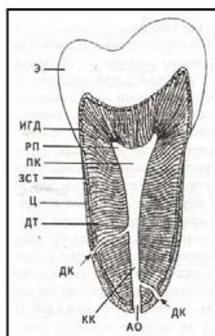


Рис. 2. Топография дентина и ход дентинных трубочек: ДТ – дентинные трубочки; ИГД – интерглобулярный дентин; ЗСТ – зернистый слой Томса; Э – эмаль; Ц – цемент; ПК – пульпарная камера; РП – рога пульпы; КК – канал корня; АО – апикальное отверстие; ДК – добавочный канал. [6]

Дентинные трубочки — тонкие, сужающиеся снаружи каналы, радиально пронизывающие дентин от пульпы до его периферии и обуславливающие его исчерченность. Трубочки обеспечивают трофику дентина. В околопульпарном дентине они прямые, а в плащевом (вблизи своих концов) V-образно ветвятся и анастомозируют друг с другом. Терминальное ветвление дентинных трубочек по всей их длине с интервалом 1-2 мкм отходят тонкие боковые ответвления. Трубочки в коронке слегка изогнуты и имеют S-образный ход. В области верхушки рогов пульпы, а также апикальной трети корня они прямые.

Плотность расположения дентинных трубочек значительно выше на поверхности пульпы (45-76 тыс/мм²); относительный объем, занимаемый дентинными трубочками, составляет около 30% и 4% дентина соответственно. В корне зуба около коронки плотность расположения трубочек приблизительно такая же, как в коронке, однако в апикальном направлении она снижается почти в 5 раз.

Диаметр дентинных трубочек уменьшается в направлении от пульпарного конца (2-3 мкм) к дентино-эмалевой границе (0,5-1 мкм). В постоянных и передних временных зубах могут встречаться «гигантские» трубочки диаметром 5-40 мкм.

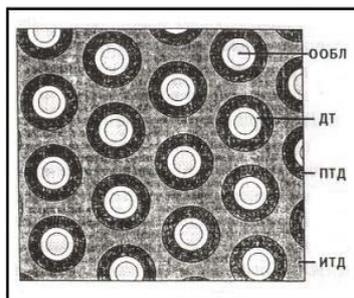


Рис. 3. Дентинные трубочки, перитубулярный и интертубулярный дентин: ПТД – перитубулярный дентин; ИТД – интертубулярный дентин; ДТ – дентинная трубочка; ООБЛ – отросток одонтобласта. [6]

Благодаря тому, что дентин пронизан огромным числом трубочек, несмотря на свою плотность он обладает очень высокой проницаемостью. Это обстоятельство имеет существенное клиническое значение, обуславливая быструю реакцию пульпы на повреждение дентина. При кариесе дентинные трубочки служат путями распространения микроорганизмов.

В дентинных трубочках располагаются отростки одонтобластов, в части их — также и нервные волокна, окруженные тканевой (дентинной) жидкостью. Дентинная жидкость представляет собой транссудат периферических капилляров пульпы и по белковому составу сходна с плазмой; в ней содержатся также гликопротеины и фибронектин. Эта жидкость заполняет периодонтбластическое пространство (между отростком одонтобласта и стенкой дентинной трубочки).

Цемент (*substantia ossea, cementum*) полностью покрывает дентин корня зуба — от шейки и до верхушки корня: около верхушки цемент имеет наибольшую толщину. Цемент содержит 68 % неорганических и 32 % органических. По своей морфологической структуре и химическому составу цемент похож на грубоволокнистую кость. Цемент состоит из пропитанного солями основного вещества, в котором расположены коллагеновые волокна, которые идут в разных направлениях — одни параллельно поверхности цемента, другие (толстые) пересекают толщу цемента в радиальном направлении.

Различают клеточный цемент, расположенный в верхушечной части корня и в области его бифуркации, и бесклеточный, покрывающий остальную часть корня. Клеточный цемент содержит цементоциты, в которых выявляются достаточно большое количество РНК, гликогена и ферментов. Это свидетельствует об интенсивных обменных процессах по сравнению с другими минерализованными тканями зуба. Бесклеточный цемент не имеет цементоцитов и состоит из коллагеновых волокон и аморфного склеивающего вещества. Цемент тесно связан с дентином.

В течение жизни постоянно происходит отложение цемента. [6]

Таким образом, строение зуба представляет собой пучки согласованных природных световодов. Извитая форма световодов определяет высокую эффективность освещения пульпы практически независимо от того, каким образом свет попадает на внешнюю поверхность зуба. Свет, падая на поверхность эмали, рассеивается на неоднородностях и частично захватывается оптическими волноводами, роль которых в эмали выполняют эмалевые призмы, а в дентине — область дентина между канальцами. Волноводы обеспечивают эффективный транспорт световой энергии от поверхности эмали к пульпе. Каждая точка поверхности эмали оказывается оптически связанной с вполне определенной точкой полости зуба. Волноводный эффект существенно более выражен в дентине, чем в эмали. Оптические характеристики зуба удовлетворительно описываются в рамках модели волноводно-рассеивающей среды.

Рассеяние света на периодических структурах зубной ткани дает информацию о ее строении. Обычно для этих целей используют шлифы зубной ткани. [1]

Методы и материалы

Измерения спектров полного пропускания (T_t), диффузного пропускания (T_d), диффузного отражения (R_d) и отражения в сферу (R_{sph}) дентина проводились с помощью двухлучевого спектрометра Lambda 950 UV/VIS Spectrometer (PerkinElmer, США). Схема оптической системы представлена на рисунке 4.

Два источника света, дейтериевая лампа (DL) и галогеновая лампа (HL), покрывают рабочий диапазон длин волн спектрометра.

При работе в ближнем инфракрасном (NIR) и видимом (Vis) диапазонах, зеркало M1 источника отражает луч от галогеновой лампы на зеркало M2. В то же самое время оно блокирует излучение дейтериевой лампы.

При работе в ультрафиолетовом (UV) диапазоне, зеркало M1 поднято, чтобы пропустить луч от дейтериевой лампы на зеркало M2. Изменение излучения происходит автоматически вследствие вращения монохроматора.

В результате измерений были получены следующие оптические параметры дентина: полное пропускание (T_t), диффузное пропускание (T_d), диффузное отражение (R_d) и отражение в сферу (Sph). Образцы находились между двумя предметными стеклами толщиной 1 мм, внутренний диаметр сферы – 150 мм, размеры входного окна - 25×15 мм, выходным окном является окружность диаметра 25 мм. С помощью сменной линзы свет фокусировался в пятно размером 2×3 мм. При измерении отражения в сферу образцы располагались под углом 8°.

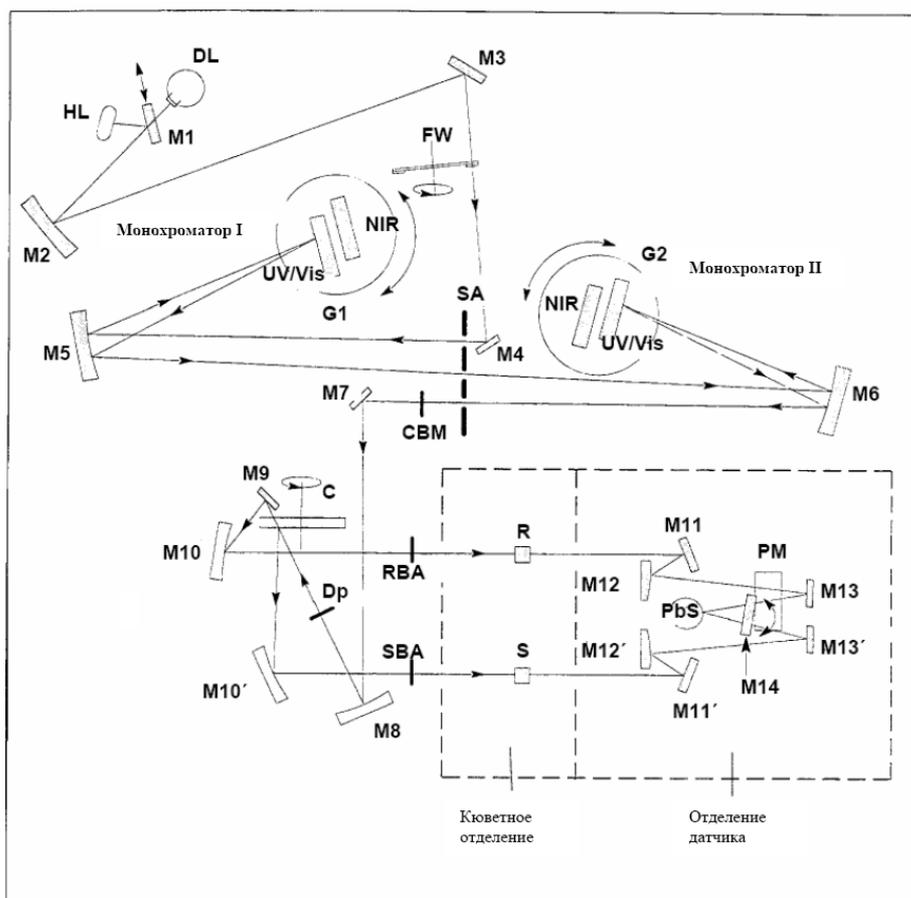


Рис. 4. Оптическая схема спектрометра

Образцы биоткани

В работе исследовались оптические свойства зубной ткани - дентина. Образцы зубов человека были получены после удаления в стоматологической клинике в результате плановой операции. После удаления они хранились в физрастворе. Пластинки дентина вырезались из зубов человека при использовании алмазного распиливания. Первый образец (диагональный срез) был отшлифован до толщины $(1,42 \pm 0,115)$ мм и имел вес 0,18 грамм, второй образец (поперечный срез) - $(0,258 \pm 0,020)$ мм и 0,08 грамм, соответственно. Трубочки поперечного среза располагались перпендикулярно к поверхности пластинки, у диагонального среза - под углом 45° относительно поверхности образца.

Первоначально были сняты спектры образцов в интактном состоянии, затем после воздействия иммерсионной жидкости. Для оптического просветления использовался водный раствор глицерина с показателем преломления $n_D = 1.455$, полученным с помощью рефрактометра ИРФ-454Б2М (Россия). Срезы зубов были помещены в иммерсионную жидкость на четверо суток. После просветления наблюдалось изменение веса образцов: образец №1 - 0,19 грамм, образец №2 - 0,083 грамм.

Результаты и обсуждение

На рис.5 показаны типичные спектры полного пропускания, диффузного пропускания, диффузного отражения и отражения в сферу образцов дентина, полученные с помощью двухлучевого спектрометра Lambda 950 UV/VIS Spectrometer (PerkinElmer, США) в спектральном диапазоне 300-2000 нм. Форма представленных спектров в ИК диапазоне длин волн определяется полосами поглощения воды и липидов.

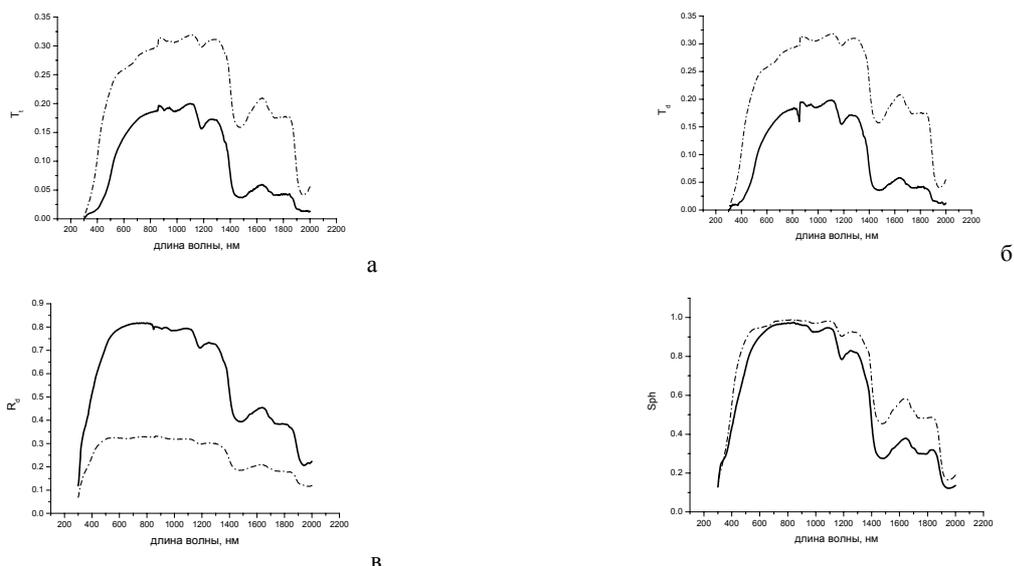


Рис. 5 Спектральные зависимости коэффициентов полного пропускания (а), диффузного пропускания (б), диффузного отражения (в) и отражения в сферу (г) (сплошная линия - образец №1, пунктирная линия - образец №2).

В ИК спектральной области форма спектра полного пропускания коррелирует с формами спектров диффузного пропускания, диффузного отражения и отражения в сферу, т. е. с ростом длины волны наблюдается одновременный спад коэффициентов полного пропускания, диффузного пропускания, диффузного отражения и отражения в сферу биоткани с резкими провалами в области полос поглощения воды и липидов. Полосы поглощения наблюдаются в областях 950-1000 нм, 1170-1200 нм, 1450-1500 нм, 1950-2000 нм для воды и 1700-1800 нм для липидов.

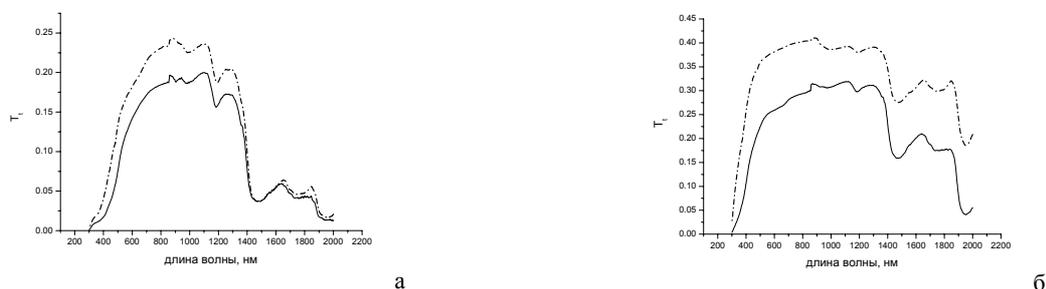


Рис. 6 Спектральная зависимость коэффициента полного пропускания образцов №1 (а), №2 (б) (сплошная линия - до просветления, пунктирная линия - после просветления).

На рисунке 6 представлены спектральные зависимости коэффициента полного пропускания образцов дентина до и после полного оптического просветления биоткани.

На рисунке 7 представлены спектральные зависимости коэффициента диффузного пропускания образцов дентина до и после полного оптического просветления биоткани.

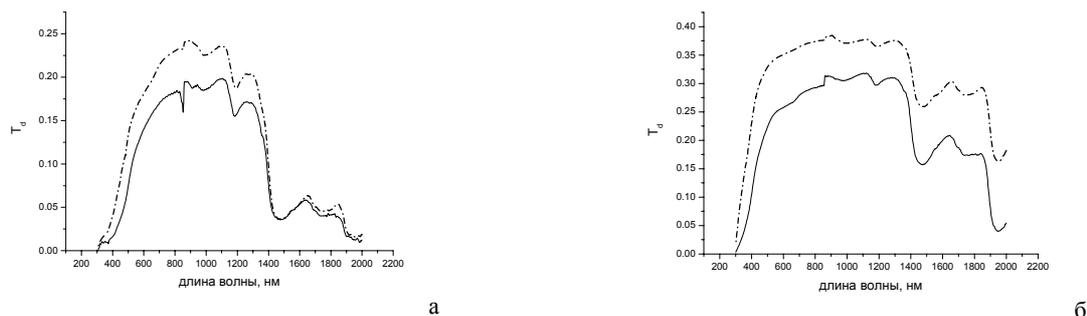


Рис.7 Спектральная зависимость коэффициента диффузного пропускания образцов №1 (а), №2 (б) (сплошная линия - до просветления, пунктирная линия - после просветления).

На рисунке 8 представлены спектральные зависимости коэффициента диффузного отражения образцов дентина до и после полного оптического просветления биоткани.

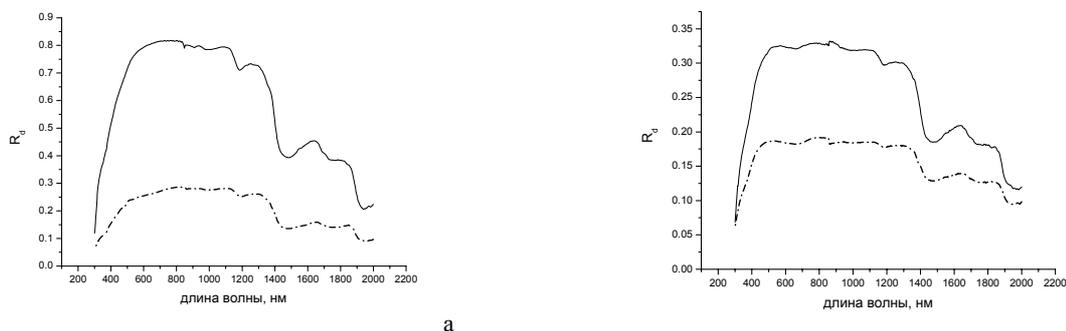


Рис. 8 Спектральная зависимость коэффициента диффузного отражения образцов №1 (а), №2 (б) (сплошная линия - до просветления, пунктирная линия - после просветления).

На рисунке 9 представлены спектральные зависимости коэффициента отражения в сферу образцов дентина до и после полного оптического просветления биоткани.

На рисунке 6 представлены спектральные зависимости коэффициента полного пропускания образцов дентина до и после полного оптического просветления биоткани. На рисунке 7 представлены спектральные зависимости коэффициента диффузного пропускания образцов дентина до и после полного оптического просветления биоткани. На рисунках 6 и 7 видно, что в результате воздействия иммерсионной жидкости на зубную ткань полное и диффузное пропускание увеличилось в среднем на 80% для двух образцов. Оптическое просветление биоткани связано с возрастанием ее оптической однородности за счет уплотнения рассеивающих центров и замещением внутритканевой субстанции, которая заполняет трубочки, и воды на раствор глицерина. Показатель преломления содержимого трубочек, которое в основном состоит из воды, $n = 1.33$ и ткани, окружающей цилиндр (костная ткань) $n = 1.52$ (по данным Zijr and ten Bosch 1998). Разность показателя преломления внутритканевой жидкости и костной ткани становится меньше, следовательно, ткань становится более прозрачной.

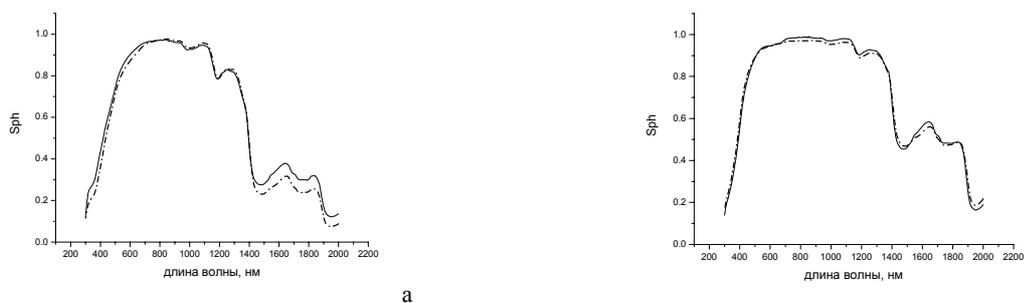


Рис. 9 Спектральная зависимость коэффициента отражения в сферу образцов №1 (а), №2 (б) (сплошная линия - до просветления, пунктирная линия - после просветления).

На рисунке 8 представлены спектральные зависимости коэффициента диффузного отражения образцов дентина до и после полного оптического просветления биоткани. На рисунке 8 показано, что диффузное отражение уменьшилось в среднем на 40% вследствие просветления дентина и исчезновения шероховатостей с поверхности образцов.

Из рисунка 9 видно, что отражение в сферу практически не изменилось, так как поглощение под действием иммерсии не изменяется. Различия находятся только в инфракрасной области, это объясняется тем, что раствор глицерина замещает воду.

Заключение

В результате работы были получены следующие оптические характеристики различных срезов зубной ткани (поперечный, диагональный): полное и диффузное пропускание, диффузное отражение и отражение в сферу. Было рассмотрено взаимодействие зубной ткани с водным

раствором глицерина и установлено, что оно приводит к изменению оптических характеристик дентина: увеличению полного и диффузного пропускания, снижению диффузного отражения и не изменению отражения в сферу.

Данные результаты могут быть полезны для диагностики начальной стадии разрушения зубов, позволяют рано обнаружить структурные изменения ткани, что сильно увеличивает вероятность успешного лечения.

Литература

1. С.В. Дмитриенко, А.И. Краюшкин, М.Р. Сапин Анатомия зубов человека. - М.: Медицинская книга; Н.Новгород; изд-во НГМА, 2000.
2. В.В. Тучин Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. – Саратов: изд-во Сарат. ун-та, 1998.
3. А.П. Романовская Современная диагностика, комплексные методы лечения зубочелюстно-лицевых аномалий и деформаций. - Издательский центр КМИ, Симферополь, 1997.
4. W.-F. Cheong, S.A. Prael, A.J. Welch A review of the optical properties of biological tissues // IEEE J.Quantum Electr. Vol. 26, N 12.
5. Alwin Kienle, Florian K Forster, Rolf Diebold and Raimund Hibst. Light propagation in dentin: influence of microstructure on anisotropy // Phys. Med. Biol. 48 (2003) N7–N14.
6. <http://www.ctomakc.ru/gistologiya-tkanei-zuba>
7. Биохимия полости рта, Учебное пособие, Чита – 2004 г.

Моделирование влияния возрастных изменений структуры коллагеновых тканей на их оптическую анизотропию

А.Д. Михайлова, Д.А. Зимняков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

С использованием представлений о макроскопически однородной анизотропной эффективной среде разработана теоретическая модель для расчета оптических характеристик случайно-неоднородных фибриллярных сред, состоящих из плотноупакованных частично ориентированных диэлектрических волокон. Данная модель применена для анализа влияния возрастных изменений фиброзной ткани (сухожилий человека) на ее оптическую анизотропию Δn . С использованием гистологических данных по различным возрастным группам проведены теоретические исследования характерных возрастных изменений Δn в видимой области спектра. В качестве анализируемых характеристик рассмотрены значения оптической анизотропии, усредненные по спектральным интервалам 400 – 500 нм, 500 – 600 нм и 600 – 700 нм. Установлено монотонное увеличение Δn с возрастом субъекта, обусловленное характерными изменениями в структуре коллагеновой ткани.

Введение

Старение характеризуется специфическими изменениями морфофункциональных характеристик биологических тканей. В частности, физиологическое старение ткани сухожилий обусловлено снижением интенсивности обменных процессов в тканях с возрастом (в особенности после тридцатилетнего возраста). Также возрастные изменения в сухожилиях связаны с увеличением количества поперечных сшивок в коллагене, что приводит к снижению эластичности ткани.

При одном и том же возрасте различных индивидов, степень старения их организмов в целом, а также отдельных органов и систем организмов будет различна. В связи с этим появляется потребность оценки степени старения или уровня жизнеспособности организма в целом и отдельных биологических тканей, поскольку такая оценка позволяет объективно характеризовать темп старения и его изменения при лечебно-профилактических воздействиях.

Существуют различные подходы к получению вышеупомянутой оценки, например, можно измерять степень отклонения различных морфофункциональных характеристик организма от нормы и таким образом оценивать степень старения. Возможно также накопление и статистический анализ данных о характерных возрастных изменениях структуры различных тканей на основе исследований с помощью различных методов *in-vitro* образцов тканей, полученных в результате аутопсии. В качестве одного из возможных методов может быть предложено исследование оптических характеристик тканей, и в частности – оптической

анизотропии фиброзных тканей. В данной работе предложен метод моделирования оптической анизотропии фиброзных тканей с учетом возрастных изменений их структуры.

Модель эффективной среды для описания оптических характеристик фибриллярных сред

Основная идея любой модели эффективной среды состоит в замещении реальной пространственно-неоднородной среды однородной средой, при погружении в которую случайным образом выбранного рассеивающего центра из реальной среды свойства системы не изменяются в макроскопическом смысле.

Многokrратно рассеивающую случайно-неоднородную среду с фибриллярной структурой (например, ткань сухожилия, рис. 1), можно заменить однородной средой, при погружении в которую фибрилл (моделируемых диэлектрическими цилиндрами в оболочке) среднее значение плотности энергии электромагнитного поля в эффективной среде остается неизменным.

В качестве модельного рассеивающего центра рассматривается бесконечный диэлектрический цилиндр радиуса R_{cyl} с показателем преломления n_{cyl} в цилиндрической диэлектрической оболочке с показателем преломления n_{bk} . Цилиндры ориентированы параллельно и расположены случайным образом. Радиус оболочки определяется из значения радиуса и объемной доли фибрилл f в реальной среде и равен $R_{coat} = R_{cyl} / \sqrt{f}$.

Для модельной среды вычисляются эффективные значения показателя преломления $n_{ef \parallel}$ и $n_{ef \perp}$ для случаев, когда вектор электрического поля распространяющейся в среде линейно поляризованной монохроматической электромагнитной волны с единичной амплитудой ориентирован параллельно или перпендикулярно осям цилиндров. Макроскопическое значение оптической анизотропии определяется как $\Delta n = n_{ef \parallel} - n_{ef \perp}$.

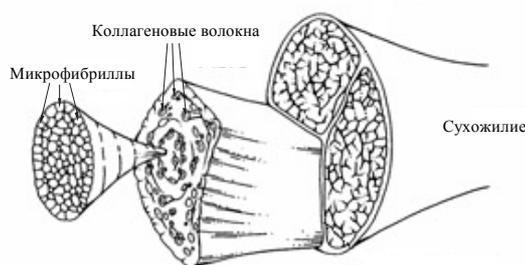


Рис. 1 Строение сухожилия. Фибрилла (коллагеновое волокно) состоит из нескольких микрофибрилл (в зависимости от толщины), связанных гликозаминогликанами и протеогликанами. Коллагеновые волокна с помощью углеводных компонентов соединяются в пучки толщиной до 150 нм.

Морфология ткани сухожилия

Сухожилия можно описать как многокомпонентные структуры, состоящие из параллельно расположенных пучков коллагеновых волокон в гелеобразном мукополисахаридном матриксе.

В зависимости от порядка расположения аминокислот в полипептидных цепочках, от степени их гидроксирования и от качества углеводного компонента различают 12 типов белка коллагена, из которых хорошо изучены пять типов. Эти разновидности белка коллагена входят не только в состав коллагеновых волокон, но и в состав базальных мембран эпителиальных тканей, хрящевых тканей, стекловидного тела и других структур.

Коллагеновые волокна сухожилия представлены в основном коллагеном типа I, который составляет приблизительно 95% всего коллагена [1 – 9]. В сухожилии также содержится коллаген типа III – 3%, 2% составляют типы: II, IV, V, VI, XI, XII [4].

Протеогликаны и гликозаминогликаны образуют межклеточное вещество соединительной ткани.

Протеогликаны – гетерогенная группа протеинов. Наиболее распространенными являются декорин, бигликан, версикан и аггрекан. В состав, так называемых, крупных

протеогликанов входят гликозаминогликаны. Например, в составе молекулы агрекана – кератансульфат и хондроитинсульфат.

Молекулы гликозаминогликанов состоят из повторяющихся звеньев, которые построены из остатков уроновых кислот (D-глюкуроновой или L-идуроновой) и сульфатированных и ацетилированных аминсахаров. Кроме указанных основных моносахаридных компонентов, в составе гликозаминогликанов в качестве так называемых минорных сахаров встречаются L-фукоза, сиаловые кислоты, D-манноза и D-ксилоза. Практически все гликозаминогликаны ковалентно связаны с белком в молекуле гликозаминопротеогликанов (протеогликанов). Гликозаминогликаны подразделяются на семь основных типов. Шесть из них: гиалуриновые кислоты, хондроитин-4-сульфат, хондроитин-6-сульфат, дерматансульфат, гепарин и гепарансульфат структурно сходны, в полисахаридных цепях чередуются дисахаридные звенья, состоящие из остатков сульфатированных аминсахаров (N-ацетилглюкозамина и N-ацетилгалактозамина) и гексуриновых кислот (D-глюкуроновой или L-идуроновой). В гликозаминогликанах седьмого типа — кератансульфате, или кератосульфате, в дисахаридных звеньях вместо уроновых кислот находится D-галактоза.

Модель фиброзной ткани: учет возрастных изменений

Для рассмотрения процессов старения рассмотрим возрастные изменения в сухожилии надостной мышцы (СНМ).

Содержание коллагена I в процессе старения изменяется незначительно, но с возрастом в волокнах появляется коллаген типа III, количество которого в сравнении с первым типом может сильно меняться [4]. Коллагеновые волокна увеличиваются в диаметре, сухожилие становится менее эластичным.

Межклеточное вещество СНМ содержит гиалуриновую кислоту, агрекан, хондроитинсульфат и дерматансульфат. Содержание хондроитина и дерматана с возрастом сильно меняется (см. табл. 1), но их относительное количество остается постоянным [7]. Содержание гиалуриновой кислоты при старении почти не изменяется. Количество агрекана можно считать приблизительно равным 35 мкг/мг сухого веса сухожилия.

Поскольку объем коллагена с возрастом увеличивается, то уменьшение содержания углеводного компонента в процессе старения можно связать с уменьшением его объема.

С объемом связаны два параметра модельной среды: f - объемная доля и r - радиус. Для нашей модели:

$$f_i = V_i / V, \quad \frac{r_{i0}^2}{r_{i1}^2} = \frac{V_{i0}}{V_{i1}},$$

где V - общий объем, 0 и 1 - соответственно начальное и конечное состояния, $i = 1, 2, 3$. В таблице 2 представлены результаты расчета по данным таблицы 1. Объем коллагена в соответствии с нашими расчетами увеличивается приблизительно на 16% в процессе старения. По данным [8], типичным для сухожилия и связок является изменение объема порядка 8 – 10%, но подобные оценки проведены на основании относительно малого количества исходных данных.

Таблица 1
Старение сухожилия. Данные соответствуют изменению среднего значения содержания компонент и взяты из работы [7]. ГК - гиалуриновые кислота, ХС - хондроитинсульфат, ДС - дерматансульфат.

Возраст	ГК, мкг/мг сухого веса	ХС, мкг/мг сухого веса	ДС, мкг/мг сухого веса
20	11,3	8,9	4,00
30	11,0	8,5	3,80
40	10,8	8,0	3,55
50	11,2	7,5	3,35
60	11,0	7,0	3,15
70	11,3	6,6	2,95
80	10,9	6,1	2,70
90	11,3	5,7	2,55

Размер волокон сильно связан с составом углеводного компонента. Большим диаметрам (>150 нм) соответствует высокое относительное содержание дерматансульфата, в средних (60 нм < d < 150 нм) преобладает хондроитинсульфат, при диаметрах менее 60 нм наблюдается преимущественное содержание гиалуроновой кислоты [7].

В нашем случае содержание хондроитина незначительно меньше по сравнению с гиалуроновой кислотой, поэтому значение диаметра должно находиться в пределах 50-70 нм; для расчетов принято значение 60 нм.

Согласно анализу электронных микрофотографий [1] был установлен интервал значений возможных соотношений диаметра волокон и расстояния между ними. Для диаметра 60 нм расстояние между волокнами лежит в интервале 30-90 нм. Наиболее вероятное расстояние составляло 60-75 нм, что соответствует значениям объемной доли порядка 0.19 – 0.25. За исходное значение объемной доли принято значение $f = 0.22$. При расчете объемной доли также учитывалось наличие декорина и бигликана из соображений соотношения между агрегировавшими протеогликами и простыми протеогликами: 50-85% веса приходится на агрегаты, нами принято соотношение 1:1.

Таблица 2

Влияние старения на параметры модельной среды. f - объемная доля коллагена, r - радиус.

Возраст	f	$r, \text{нм}$
20	0,220	30,00
30	0,228	30,60
40	0,235	31,10
50	0,240	31,35
60	0,247	31,80
70	0,251	32,00
80	0,257	32,47
90	0,260	32,60

Поскольку близкие по составу вещества имеют близкие показатели преломления, то входящие в состав ткани сухожилия гликозаминогликаны и протеоглики (в состав агрекана входят хондроитин и кератан) можно охарактеризовать одним показателем преломления. Для межклеточного вещества характерными являются показатели преломления 1.35 – 1.37, для коллагена в сухожилии – 1.49 – 1.50; разность значения показателей преломления составляющих фиброзных тканей обычно находится в интервале 0.11 – 0.13 (например, для роговицы и склеры $n_{cyl} - n_{bk} = 1.47 - 1.345 = 0,125$). Для рассматриваемой модели приняты значения: $n_{cyl} = 1.49$; $n_{bk} = 1.37$, где n_{cyl} - показатель преломления коллагена, n_{bk} - показатель преломления углеводного компонента. Таким образом, модель старения сухожилия будет характеризоваться постоянством показателей преломления и увеличением объемной доли и радиуса цилиндров. На рисунке 2 представлено установленное в результате моделирования влияние возрастных изменений на спектры оптической анизотропии ткани сухожилия в видимой области.

Разориентация пучков волокон может немного отличаться для разных сухожилий [1,10], но с точки зрения ее влияния на значение оптической анизотропии, как показано ниже, это влияние будет незначительным.

На рисунке 3 представлено эмпирическое распределение коллагеновых волокон по углам разориентации их осей относительно преимущественного направления для ахиллесова сухожилия (по данным электронно-микроскопических исследований).

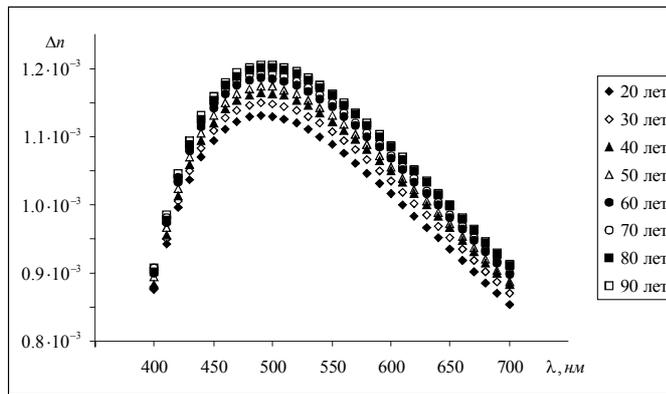


Рис. 2 Влияние процессов старения на зависимости оптической анизотропии ткани сухожилия от длины волны.

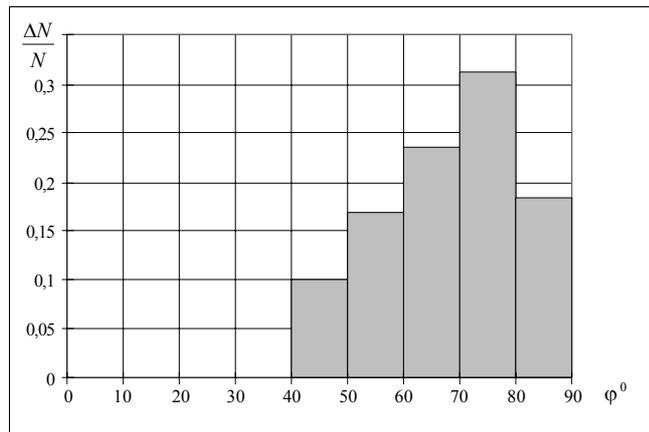


Рис. 3 Распределение по углам φ осей волокон для ахиллесова сухожилия. Для построения было использовано 1078 фрагментов электронно-микроскопических фотографий из работы [1].

В качестве параметра, описывающего степень взаимной разориентации осей коллагеновых волокон, было принято среднеквадратичное значение δ_φ углов разориентации относительно преимущественного направления [9]. Для ахиллесова сухожилия δ_φ составляет приблизительно 12° (0,2 рад), что соответствует уменьшению значения оптической анизотропии примерно в $k = 1.1$ раза. Для сухожилия сустава пальца руки степень упорядоченности выше [10] и значение k будет близко к единице.

На рисунке 4 представлены зависимости анизотропии от возраста для трех спектральных диапазонов.

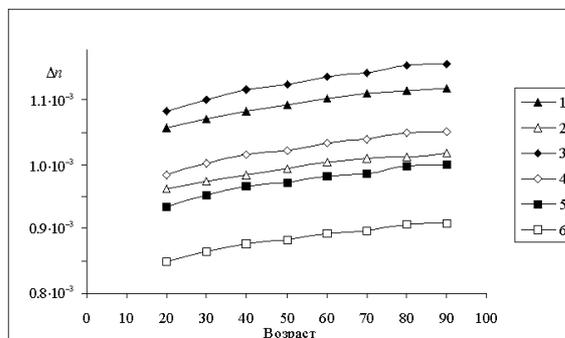


Рис. 4 Зависимость оптической анизотропии от возраста. Кривые 1,3,5 соответствуют случаю абсолютной параллельности пучков коллагеновых волокон, кривые 2,4,6 - учету влияния частичной разориентации пучков. Значения усреднены по диапазонам: а) 400-500 нм (кривые 1 и 2); б) 500-600 нм (кривые 3 и 4); в) 600-700 нм (кривые 5 и 6).

Как видно из рисунка изменение будет заметно только в случае приборов с высоким разрешением. В спектральном диапазоне 200-300 нм изменения будут более заметны (см. рис. 5).

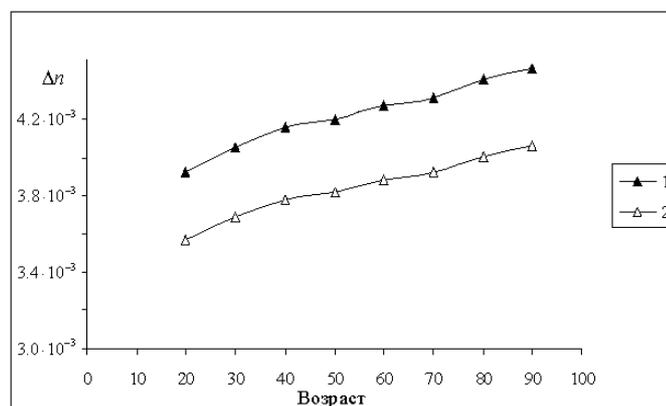


Рис. 5 Зависимость оптической анизотропии от возраста индивидуума. Кривая 1 соответствуют случаю абсолютной параллельности пучков коллагеновых волокон, кривая 2 - учету влияния частичной разориентации пучков. Значения усреднены по диапазону 200-300 нм.

Наклон кривых, соответствующих диапазону 200 – 300 нм, составляет $7.1 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$, в то время как для диапазона 500 – 600 нм составляет $9.7 \cdot 10^{-7} \text{ нм}^{-1}$.

Заклучение

Таким образом, в рамках разработанной модели сделана попытка учета не только структурных изменений ткани сухожилия, обусловленных старением, то также и соответствующих биохимических изменений (учтены возрастные изменения объемных долей различных составляющих тканей, в частности дерматансульфата и хондроитинсульфата). Поскольку в процессе старения наблюдается уменьшение ориентационной упорядоченности волокон, реальный темп возрастных изменений оптической анизотропии может незначительно отличаться в меньшую сторону по сравнению с полученными модельными зависимостями. Данные зависимости отражают общую тенденцию развития процесса, возрастные рамки в некотором смысле условны, данные соответствуют среднему значению анизотропии с разбросом по возрасту ± 5 лет. Можно сделать вывод, что значение оптической анизотропии в целом характеризует морфофункциональное состояние ткани сухожилия.

Данная работа поддержана грантом РФФИ № 07-02-01467.

Литература

1. G. Riley The pathogenesis of tendinopathy. A molecular perspective // *Rheumatology*, V. 43, p. 131-142 (2004).
2. J.H. Evans, J.C. Barbenel. Structural and mechanical properties of tendon related to function // *Equine Vet J*, V. 7, p. 1–8 (1975).
3. K. Mark. Localization of collagen types in tissues // *Int Rev Connect Tissue Res.*, V. 9, p. 265–324 (1981).
4. G.P. Riley, R.L. Harrall, C.R. Constant, M.D. Chard, T.E. Cawston, B.L. Hazleman. Tendon degeneration and chronic shoulder pain: Changes in the collagen composition of the human rotator cuff tendons in rotator cuff tendinitis // *Ann Rheum Dis*, V. 53, p. 359–366 (1994).
5. V.C. Duance, D.J. Restall, H. Beard, F.J. Bourne, A.J. Bailey. The location of three collagen types in skeletal muscle // *FEBS Lett*, V. 79, p. 248–252 (1977).
6. W. Petersen, V. Stein and T. Bobka. Structure of the human tibialis anterior tendon // *Journal of Anatomy*, V. 197, p. 617-625 (2000).
7. G.P. Riley, R.L. Harrall, C.R. Constant, M.D. Chard, T.E. Cawston, B.L. Hazleman. Glycosaminoglycans of human rotator cuff tendons: changes with age and in chronic rotator cuff tendinitis // *Annals of the Rheumatic Diseases*, V. 53, p. 367-376 (1994).
8. K. Fujii, T. Yamagishi, T. Nagafuchi, M. Tsuji, Y. Kuboki. Biochemical properties of collagen from ligaments and periarticular tendons of the human knee // *Knee Surg, Sports Traumatol, Arthroscopy*, V. 2, p. 229-233 (1994).
9. Д.А. Зимняков, Ю.П. Синичкин, О.В. Ушакова Оптическая анизотропия фиброзных биотканей: анализ влияния структурных характеристик // *Квантовая электроника*, Т. 37, с. 777-784 (2007).
10. D. J. A. Connolly, L. Berman, E. G. McNally The use of beam angulation to overcome anisotropy when viewing human tendon with high frequency linear array ultrasound // *British Journal of Radiology*, V. 74, p. 183-185 (2001).

Проточный метод регистрации реакции агглютинации эритроцитов *in vitro* на основе кросскорреляционного анализа

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

*Саратовский государственный медицинский университет

**Саратовский государственный университет

Экспериментально показана принципиальная возможность регистрации эритроцитарных иммунных комплексов в потоке *in vitro* методом корреляционного анализа. Разработаны рекомендации к технике проведения экспериментов и особенностям пробоподготовки для увеличения чувствительности исследуемого метода регистрации реакции агглютинации эритроцитов. Полученные результаты могут явиться основанием к применению метода кросс–корреляционного анализа для разработки проточных агрегометров и других медицинских диагностических приборов, например, для определения группы крови и резус-фактора.

Введение

Реакция агглютинации (иммунного склеивания) эритроцитов лежит в основе таких лабораторных медицинских тестов, как определение группы крови или резус фактора. В настоящее время существует немало всевозможных методов и устройств определения групповой принадлежности крови и резус фактора, можно утверждать, что за рубежом существует целая индустрия разработки и промышленного выпуска соответствующей аппаратуры. Среди изготовителей приборов для определения групп крови и резус фактора следует, например, отметить фирмы Dinattech (приборы MR - 580 и MR – 600), Roche (прибор Groupamatic 360 или Mini Groupamatic 50), Technicon (прибор Autogrouper 16-C), Immucor Gamma (прибор Galileo Echo TM), Olympus America Diagnostics (прибор PK7200® Automated), Ortho-Clinical Diagnostics

(прибор ORTHO AUTOVUE), Tecan (прибор Haemotyper) и др. Важно отметить, что упомянутые приборы относятся к автоматическим (или полуавтоматическим) определителям группы крови и резус фактора.

По принципу действия обычно выделяют дискретные и непрерывно-проточные приборы. В последнем случае регистрация продукта агглютинации – эритроцитарные комплексы – осуществляется в потоке раствора исследуемой пробы крови. К таким приборам относится автоматический анализатор Autogrouper 16-C [1]. В [2] обозревается применение проточной цитометрии для задач определения группы крови и резус-фактора, а также предлагается одно из возможных технических решений. Пространственное сканирование лазерного зондирующего луча предложено в [3,4] использовать для счета микрочастиц и клеток в потоке жидкости *in vitro*, а также показана возможность использования этого метода для регистрации иммунных эритроцитарных комплексов. Применение микропотоков исследуемых жидкостей используется в [5] для регистрации агглютинации эритроцитов, а в [6] описано применение стандартного проточного автоматического счетчика клеток крови для определения групп крови и резус фактора проб крови.

Представляется важным отметить, что независимо от физического метода, явления, лежащего в основе того или иного прибора, определение группы крови и резус фактора производится путем регистрации фотосигнала, соответствующему световому потоку, прошедшему через исследуемый объект (фотометрия), светорассеяния (нефелометрия) или потоку флюоресценции.

Цель настоящей работы – изучение возможности регистрации реакции агглютинации эритроцитов *in vitro* на основе кросскорреляционного метода анализа микропотоков исследуемых проб крови.

Материалы и методы

Для проведения исследований использовалась донорская кровь (А(II) группы) и изогемагглютинирующие сыворотки (A_β(II) и B_α(III)). Исследуемая кровь тщательно смешивалась с сывороткой в соотношении 1:10, что является стандартом при традиционных медицинских тестах по определению групповой принадлежности проб крови. Естественно, что смешение образца крови А(II) группы с сывороткой типа A_β(II) не приводило к реакции агглютинации (отрицательная реакция), в то время как эритроциты А(II) группы крови образовывали иммунные комплексы посредством сыворотки B_α(III) (положительная реакция). С целью усиления процесса комплексообразования смесь «кровь – сыворотка» инкубировалась, время инкубации составляло 3

минуты. После инкубации смесь донорской крови и изогемагглютинирующей сыворотки разводилась физиологическим раствором в соотношении 1:40. Полученный раствор вновь инкубировался в течение 10 минут, во время которых происходила седиментация (оседание) эритроцитов и эритроцитарных комплексов. С помощью перистальтического насоса полученная надосадочная жидкость прокачивалась через стеклянный капилляр с прямоугольным сечением $1740 \times 290 \mu\text{м}$. Поток эритроцитов и их агглютинатов регистрировался с помощью экспериментальной установки.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка (рис.1) состояла из: микроскопа с 20-кратным коэффициентом увеличения объектива; цифровой фотокамеры (Logitect-QuickCam), способной производить серию из 150 фотокадров за время 10 сек. и подключенной к PC., 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 $1.5 \times 0.3 \text{ мм}^2$. Эксперимент осуществлялся таким образом, что через капилляр протекала именно надосадочная жидкость, как в случае положительной, так и отрицательной реакции агглютинации. Естественно, при положительной реакции через объем наблюдения в потоке продвигались как эритроциты, так их комплексы. В случае отрицательной реакции в том же объеме наблюдались лишь одиночные эритроциты.

За время одного опыта 10 с в PC загружалось 150 фотографий. Полученное изображение разбивалось на отдельные кадры и дальнейший анализ проводился по кадрам кросс-корреляционным методом в соответствии с программой, написанной в среде MathCAD.

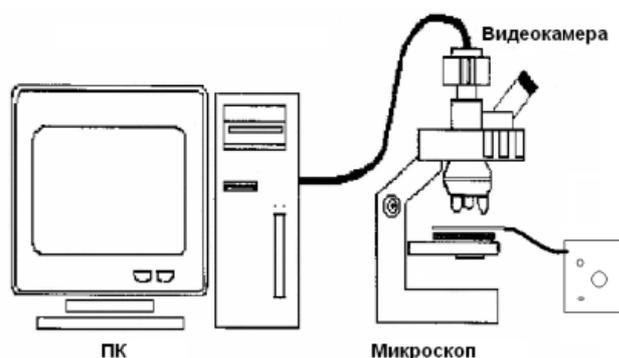


Рис. 1.Схема установки

Полученные результаты

Кросскорреляционный анализ осуществлялся следующим образом.

1-ая реализация: в качестве «опорного» случая изготавливалась серия фотографий потока раствора исследуемой крови без изогемагглютинирующих сывороток (рис.2а);

2-ая реализация: изготавливалась серия фотографий потока раствора смеси «кровь-сыворотка» для отрицательной реакций (рис.2б);

3-я реализация: изготавливалась серия фотографий потока раствора смеси «кровь-сыворотка» для положительной реакций (рис.4);

Таким образом, общее количество серий по 150 кадров в каждой составляло 3 шт.

Для получения «опорной» кросскорреляционной функции (выборка А) анализу подвергались 1-ый и 150 - ый кадры для 1-ой реализации. Аналогичным образом сравнивался, например, 1-ый кадр 2-ой реализации с 1-ым кадром 1-ой реализации. В результате рассчитывалась вторая кросскорреляционная функция (выборка Б).для случая отрицательной реакции агглютинации (рис.3). Точно также вычислялась кросскорреляционная функция (выборка В).для случая положительной реакции (рис.5)

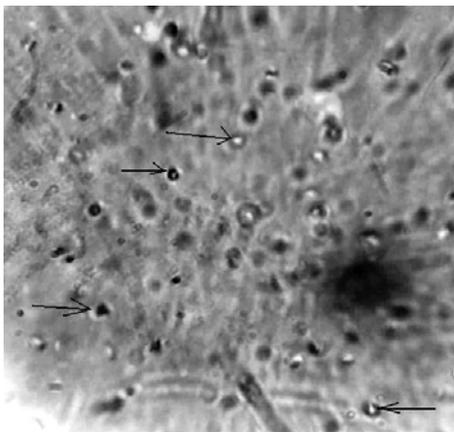


Рис. 2а. Фото потока раствора крови А(II) без сывороток (1-ая реализация). На фото видны эритроциты (показаны стрелками) надосадочной жидкости.

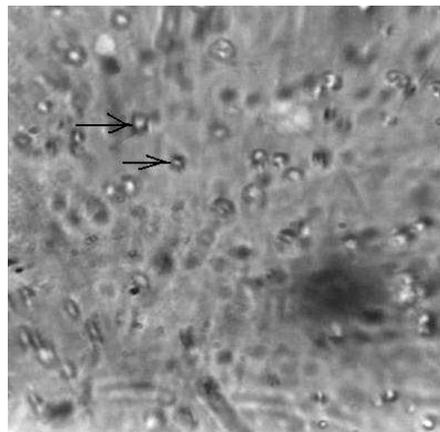


Рис. 2б. Фото потока раствора крови А(II) в присутствии сыворотки А_β(II) (2-ая реализация). Реакция агглютинации отсутствуют. На фото видны эритроциты (показаны стрелками) надосадочной жидкости.

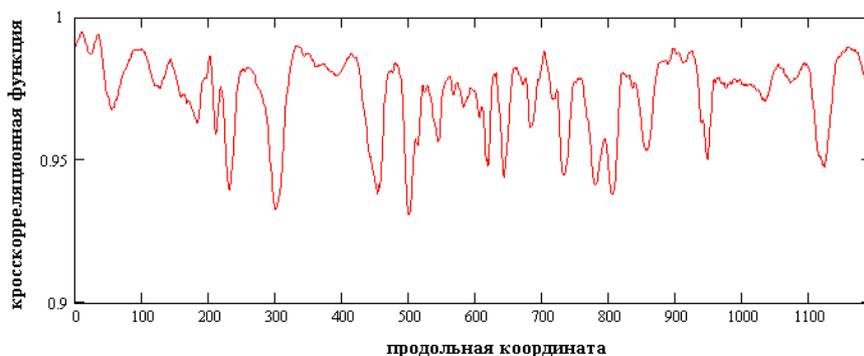


Рис.3 Зависимость кросскорреляционной функции от продольной координаты (продольная координата соответствует направлению движения потока) для 2-ой реализации - отрицательная реакция агглютинации.

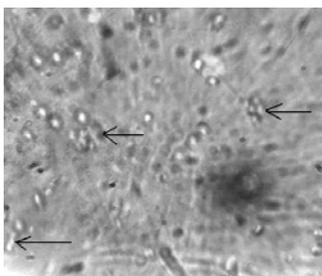


Рис. 4 Фото потока раствора крови А(II) в присутствии сыворотки В_α(III) (2-ая реализация). Положительная реакция агглютинации. На фото видны эритроциты надосадочной жидкости и эритроцитарные иммунные комплексы (показаны стрелками).

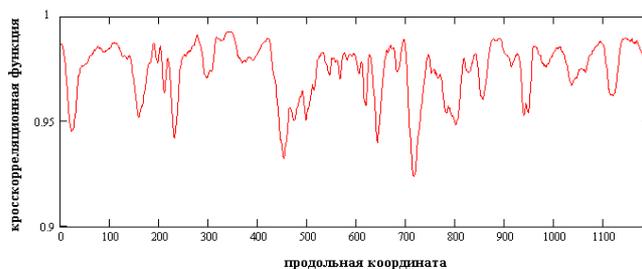


Рис 5. Зависимость кросскорреляционной функции от продольной координаты (продольная координата соответствует направлению движения потока) для 3-й реализации – положительная реакция агглютинации.

1 случай - сравнивались фотокадры для двух потоков растворов смеси донорской крови А(II) и изогемагглютинирующей сыворотки А_β(II) – реакция агглютинации отрицательная.

2 случай - сравнивались два потока: поток раствора смеси донорской крови А(II) и изогемагглютинирующей сыворотки В_α(III)). – реакция агглютинации положительная - с потоком раствора донорской крови А(II) и сыворотки А_β(II) – реакция агглютинации отрицательная.

Далее проводилось статистическое сопоставление выборок Б и В относительно выборки А. Такая статистическая обработка экспериментальных результатов позволила оценить различия между анализируемыми выборками.

Сравнение выборки Б с выборкой А показало математически, что фотографии потоков раствор смеси «кровь - сыворотка» (отрицательная реакция) и раствора крови без сыворотки практически не отличимы. Иначе говоря – эритроцитарные иммунные комплексы отсутствуют, реакция агглютинации не наблюдается. Результаты такого сравнения показали:

- при оценки данных параметрическим методом (по Стьюденту) вероятность совпадения составила 0,6848
- оценка непараметрическим методом (Манн-Уитни) дало 1.

Аналогичное сопоставление выборок В и А убедительно доказывает, что фотографии потоков раствор смеси «кровь - сыворотка» (положительная реакция) и раствора крови без сыворотки отличимы практически на 100%. Действительно, расчет показывает:

- при оценки данных параметрическим методом (по Стьюденту) вероятность совпадения составила 0,000009
- оценка непараметрическим методом (Манн-Уитни) дает результат равный 0,001

Заключение

Экспериментально показано, что кросскорреляционный метод анализа фотографий потоков растворов крови *in vitro* позволяет регистрировать иммунные эритроцитарные комплексы с высокой чувствительностью к процессу агглютинации. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность использования данного метода для создания приборов, предназначенных для определения групп крови.

Литература

1. J. Rechsteiner, W.J. Lockyer, and L.I. Friedman Overview, history, evaluation and future developments of the Autogrouper 16-c // *Vox Sang.* 1981. Vol. 40. PP. 192-200
2. Vyas, et al. Simultaneous human ABO and RH(D) blood typing or antibody screening by flow cytometry. // *United States Patent*, 5.776.711, July 7, 1998
3. В.А. Дубровский, А.Б. Осин и А.Е. Гриневиц Particles analyses in liquid flow by registration of elastic light scattering in the condition of laser beam scanning // *Proc. SPIE "Laser applications in life and science"*, 1991. V.1403. Pt.1. PP.344.- 346
4. В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий, И.В. Щербакова, А.Э. Балаев и В.Ф. Киричук Лазерное пространственное сканирование в проточной цитометрии.// *Цитология*, 1999, Т.41, №1, с.104-108
5. T.R. Kline, M.K. Runyon, M. Pothiawala, R.F. Ismagilov ABO, D blood typing using plug-based microfluidics. // *Anal Chem*, 2008, Vol. 80(16), PP. 6190-7.
6. N. Tatsumi, I. Tsuda and K. Inoue Trial of ABO and Rh blood typing with an automated blood cell counter. // *Clin. Lab. Haematol.*, 1989, 11 (2), PP. 123 – 30.

Регистрация агглютинации эритроцитов на основе математической обработки цифровых фотографий

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

Предлагается новый метод регистрации реакции агглютинации эритроцитов человека *in vitro* на основе статистического анализа цифровых фотографий. Экспериментально показано, что цифровые фотографии процесса седиментации эритроцитов или их иммунных комплексов существенно различны. Статистическая обработка этих фотографий позволяет определить вероятность регистрации именно реакции агглютинации по отношению к случаю седиментации одиночных эритроцитов, когда процесс агглютинации эритроцитов отсутствует. Эксперименты показали, что применение ультразвуковой волны существенно ускоряет процесс агглютинации эритроцитов и, следовательно, сокращает время теста, а также повышает чувствительность предложенного метода регистрации реакции агглютинации. Полученные экспериментальные результаты оказались весьма обнадеживающими и позволяют предложить рассматриваемый метод регистрации процесса агглютинации эритроцитов для создания прибора для определения групп крови и резус фактора.

Введение

Как известно по системе АВО существуют четыре группы крови, для которых характерно наличие в мембране эритроцитов антигенов (агглютиногенов) А и В, а в плазме крови - антител (агглютининов) α и β В крови одного и того же человека не содержатся одноименные агглютиногены и агглютинины (А и α , В и β). Их встреча может произойти лишь при переливании не совместимой в иммунологическом отношении крови и неизбежно приведет к склеиванию (агглютинации) эритроцитов перелитой крови с последующим их гемолизом. Поэтому перед переливанием крови необходимо тщательно определять группу крови донора и реципиента по антигенной системе АВО.

В настоящее время существует немало всевозможных методов и устройств определения групповой принадлежности крови и резус фактора, можно утверждать, что за рубежом существует целая индустрия разработки и промышленного выпуска соответствующей аппаратуры. Среди изготовителей приборов для определения групп крови и резус фактора следует, например, отметить фирмы Dinattech (приборы MR - 580 и MR – 600), Roche (прибор Groupamatic 360 или Mini Groupamatic 50), Technicon (прибор Autogrouper 16-C), Immucor Gamma (прибор Galileo Echo TM), Olympus America Diagnostics (прибор PK7200® Automated), Ortho-Clinical Diagnostics (прибор ORTHO AUTOVUE), Tecan (прибор Haemotyper) и др. Важно отметить, что упомянутые приборы относятся к автоматическим (или полуавтоматическим) определителям группы крови и резус фактора.

В то же время проблема совершенствования подобных устройств остается весьма актуальной, прежде всего в связи с необходимостью исключения технических ошибок в определении групп крови, повышения достоверности гематологических тестов. Это обуславливает развитие и модернизацию технических средств, а также разработку новых методик определения групп крови и резус фактора, например, [1 - 5].

Отметим работы, направленные на увеличение чувствительности оптического метода регистрации реакции агглютинации с использованием ультразвуковых стоячих волн, например, [6 – 8]. В этих работах регистрация процесса агглютинации осуществлялась фотометрически путем измерения аналогового сигнала в процессе седиментации (осаждения) эритроцитов и их иммунных комплексов. Настоящая работа является развитием [6 – 8], ее цель - исследование возможности применения цифровых методов обработки фотосигналов применительно к задаче определения группы крови человека.

Материалы и методы

Объектом исследования являлась донорская кровь А(II) и В(III) группы и стандартный набор гемагглютинирующих сывороток. Исследуемая кровь разводилась физиологического раствора в 50 раз; стандартная сыворотка бралась в таком количестве, чтобы ее объем приблизительно в 10 превышал количество той крови, с которой она смешивалась. Исследуемый раствор смеси «кровь – сыворотка» помещался в стеклянную прямоугольную кювету с размерами 18×35×5 мм, которая размещалась на пьезокерамической пластине – ультразвуковом вибраторе. Между пластиной и кюветой располагался слой воды для улучшения акустического контакта между ними.

В кювете образовывалась стоячая ультразвуковая волна, которая приводила к уменьшению расстояния между клетками крови и их скапливанию в узлах стоячей волны. Естественно, это, в свою очередь, приводило к ускорению образования эритроцитарных комплексов, как специфических (иммунных) – положительная реакция агглютинации, так и неспецифических (агрегатов).- отрицательная реакция агглютинации. Кроме того, ультразвук приводил к формированию более крупных эритроцитарных комплексов. Воздействие ультразвуком осуществлялось в течение 60 секунд.

После выключения ультразвука одновременно включалась цифровая камера, которая регистрировала процесс седиментации эритроцитов и (или) их иммунных комплексов. Важно отметить, что при положительной реакции эритроцитарные комплексы быстро седиментируют, в то время как при отрицательной реакции образовавшиеся неспецифические эритроцитарные комплексы (агрегаты) рассыпаются, медленно оседают и, следовательно, длительное время находятся во взвешенном состоянии. Это приводит к тому, что через некоторый интервал времени растворы в кюветах для положительной и отрицательной реакциях становятся существенно разными, следовательно, проблема регистрации реакции агглютинации сводится к

фотоэлектрическому сравнению оптических плотностей кювет с исследуемыми растворами с последующей математической обработкой результатов.

Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

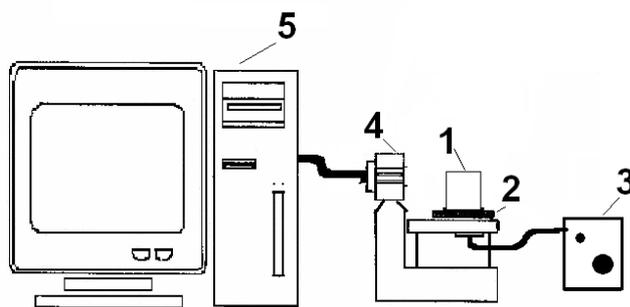


Рис. 1 Схема установки

Кювета с реакционной смесью (1), помещалась на пьезокерамическую пластинку (2) диаметром порядка 45 мм, после чего на эту пластинку от блока питания (3) подавалось переменное напряжение частотой 2,6 МГц. Мощностью ультразвукового излучения составляло величину порядка 1 Вт, большая мощность излучения не желательна, т.к. может вызвать процесс гемолиза эритроцитов. Процесс седиментации эритроцитарных комплексов или взвешенных одиночных эритроцитов фиксировался с помощью цифровой камеры (4), подключенной к компьютеру (5). Представленные фотографии (рис.2) отражают описанные выше процессы седиментации эритроцитарных иммунных комплексов (положительная реакция агглютинации) – фото 2а и 2в, а также медленное оседание одиночных эритроцитов (отрицательная реакция) – фото 2б и 2г. Заметим, что полученные фотографии (рис. 2) абсолютно адекватны тем агглютинационным процессам, которые и должны происходить в данных гематологических тестах, т.е. по характеру фотографий, зная типы соответствующих сывороток, можно однозначно определить группу исследуемой донорской крови, причем чисто визуально.

Однако, полученные фотографии позволяют определить группу исследуемой пробы крови не только визуально, но и количественно, путем вычисления вероятности отличия или совпадения характера этих фотографий на основе математической статистики.

С этой целью с помощью цифровой камеры создавались черно-белые фильмы; затем они разбивались на отдельные кадры, которые записывались в графические файлы с расширением .jpeg. Далее, для каждого из четырех гематологических процессов (четыре фильма) выбирались по одному кадру (файлу), равным образом отстоящих от начала записи фильмов, например, кадры, изображенные на рис.2.

С помощью программы MathCAD 14.0 каждому такому файлу ставилась в соответствие двумерная матрица, элементы которой соответствовали интенсивности того или иного цвета пикселя изображения. При этом условная интенсивность для белого цвета составляло число 225, черного – 0, все остальные цвета имели промежуточные значения условной интенсивности. Далее проводилось усреднение условной интенсивности по строкам матриц, в результате чего каждому из четырех кадров (файлов) соответствовала матрица-столбец, содержащая усредненные значения условной интенсивности для каждой строки пикселей исходного изображения.

Полученные матрицы-столбцы рассматривались в дальнейшем как числовые выборки, для которых в программе Statistica 7 методом Манна-Уитни рассчитывались вероятности совпадения выборок, а, следовательно, оценивалась вероятность совпадения характера соответствующих фотографий. Реакция исследуемой пробы крови с сывороткой АВ₀(IV) всегда является отрицательной, поэтому именно с ней сравнивались реакции данного образца крови с другими сыворотками.

Для оптимизации расчетов брались не все числа из матриц, а только те, которые соответствовали интервалу между 1010 и 1260 строками и 270 и 960 столбцами пикселей в исходных изображениях. Эти области обозначены прямоугольниками на рис 2 и выделенной зоной на рис. 4.

В соответствии с описанным выше алгоритмом, для каждой реакции рассчитывалась вероятность того, что данная реакция является отрицательной. Последнее означает, что, например, высокое значение вероятности свидетельствует о том, что данный кадр (файл) практически не отличим от кадра (файла), соответствующего отрицательной реакции с участием сыворотки АВ₀(IV). Это означает, что и анализируемая реакция также является отрицательной.

Полученные результаты

Зависимость средней условной интенсивности в исследуемых областях фотографий (рис.2) от времени инкубации раствора смеси «кровь – сыворотка» для реакции крови А(II) с различными сыворотками представлена на рис.3. Заметим, что под термином «время инкубации» понимается интервал времени от момента выключения ультразвука, следовательно, от момента включения цифровой фотокамеры, до момента, соответствующего анализируемому кадру (файлу). Легко видеть, что для реакций А(II)+А_β(II) и А(II)+АВ₀(IV) условная интенсивность не зависит от времени инкубации, оставаясь равной нулю. Это означает - среда в кювете остается не прозрачной, мутной, что свидетельствует об отсутствии формирования агглютинатов эритроцитов (отрицательная реакция), а, следовательно, и об отсутствии их седиментации.

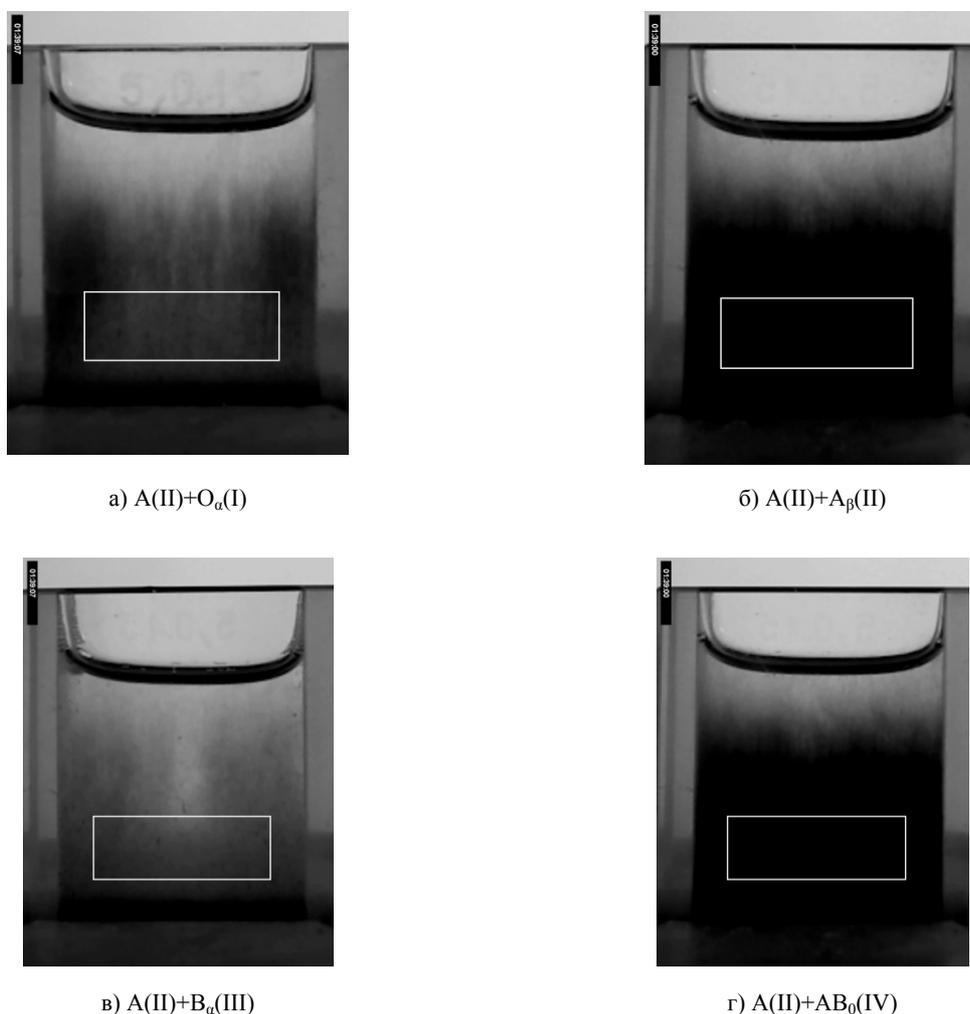


Рис 2. Фотографии кювет после реакции

С другой стороны, рис.3 показывает, что условная интенсивность возрастает с ростом времени инкубации для реакций А(II)+O_α(I) и А(II)+B_α(III) (положительная реакция). Это обусловлено тем, что за большее время инкубации раствора смеси «кровь – сыворотка» большее количество эритроцитарных иммунных комплексов успевает седиментировать, среда в кювете становится более прозрачной, а величина I возрастает. Следует отметить, что при временах инкубации порядка 90 сек. рост условной интенсивности I для положительной реакции

замедляется, а тот же параметр для отрицательной реакции остается нулевым. Это означает, что для принятых в настоящей работе экспериментальных условий рекомендуемое время инкубации исследуемого раствора, а, следовательно, и время теста должно составлять величину порядка 90 сек.

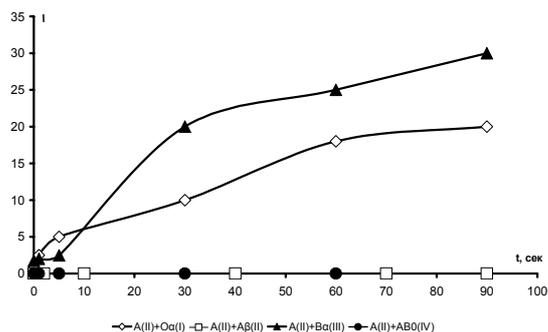


Рис. 3 График зависимости средней условной интенсивности в исследуемых областях фотографий от времени инкубации для реакции крови A(II) группы с различными сыворотками.

Рис. 4 демонстрирует зависимость средней условной интенсивности в исследуемых областях фотографий (рис.2) от глубины кюветы для реакции крови A(II) с различными сыворотками (выделенная полоса соответствует области на фотографиях, в рамках которых производилась статистическая обработка результатов). Из рас.4 видно, что избранная область анализа результатов является оптимальной: в этой зоне условная интенсивность для отрицательных реакций обращается в нуль, а тот же параметр для положительных реакций остается значительным и существенно отличным от нуля. Это свидетельствует о том, что в этой области кюветы чувствительность метода регистрации реакции агглютинации оптимальна.

Зависимость значений вероятности совпадения выборок, соответствующих фотографиям 2а,б,в, с выборкой для фото 2г от времени инкубации исследуемого раствора смеси «кровь – сыворотка» приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что вероятности совпадения для положительных реакций A(II)+AB₀(IV) и A(II)+O_α(I), а также A(II)+AB₀(IV) и A(II)+B_α(III) обращаются в нуль уже к 5-ой секунде инкубации, в то время как для отрицательной A(II)+AB₀(IV) и A(II)+A_β(II) вероятность совпадения выборок практически равна 1. Все это означает, что:

А) предложенный в настоящей работе способ регистрации реакции агглютинации путем статистической обработки цифровых фотографий принципиально позволяет оценить наличие или отсутствие агглютинационного процесса количественно, а, следовательно, определить группу анализируемой пробы крови с определенной вероятностью;

Б) данный способ определения групповой принадлежности пробы крови требует время теста порядка 5 сек.

Следует отметить, что описанные в настоящей работе результаты подтверждались многократно с образцами крови различных групп от различных доноров.

Заключение

В работе показано, что статистическая обработка цифровых фотографий процесса взаимодействия исследуемого образца крови с различными изогемагглютинирующими сыворотками с последующей седиментацией одиночных эритроцитов и их агглютинатов, позволяет определять группу крови образца. Более того, появляется принципиальная возможность количественной оценки вероятности установления группы исследуемой пробы крови

Полученные результаты позволяют надеяться на возможность их использования для создания нового прибора для определения группы крови человека

Литература

1. O. Bouix, P. Sanchez and J.M. Reifenberg Definition of maximum permissible errors for major physical parameters affecting the result of microplate ABO-Rh blood grouping. // *Transfus. Clin. Biol.*, 2007, Vol. 14 (3), PP. 348-51
2. T.R. Kline, M.K. Runyon, M. Pothiwala, R.F. Ismagilov ABO, D blood typing using plug-based microfluidics. // *Anal Chem*, 2008, Vol. 80(16), PP. 6190-7.

3. Gordon , et al. Methods and apparatus for blood typing with optical bio-disc // United States Patent, 7,087,203, August 8, 2006
4. Mercolino , et al. Simultaneous determination of forward and reverse *ABO* blood group// United States Patent, 6,955,889 October 18, 2005
5. L. Mannesier, M. Delamaire, O. Bouix, C. Krause and F. Roubinet Validation of antibody screening by indirect antiglobulin test and ABO blood typing by filtration and microplate techniques: assessment of robustness. // *Transfus. Clin. Biol.*, 2006, Vol. 13 (4), PP. 271-7
6. В.А. Дубровский, Денисов Л.Б, В.В. Гусев Лазерные оптические системы для определения групп крови // Материалы Всесоюзной конференции «Измерения в медицине и их метрологическое обеспечение», Москва, 8-11 дек. 1986, с.142-143
7. V.A. Doubrovski and K.N. Dvoretzki Ultrasonic wave action upon the red blood cell agglutination in vitro // *Ultrasound in Medicine & Biology*, 2000, Vol. 26, 4, PP. 655-659
8. В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий, А.Э. Балаев Исследование механизма усиления агрегации эритроцитов ультразвуковым полем. // *Акустический журнал*, 2004, Т. 50, 2, с. 184-192

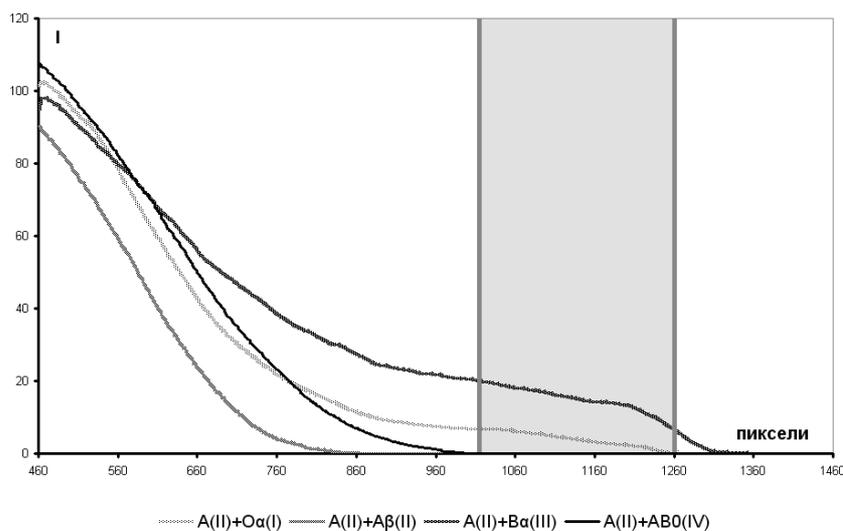


Рис. 4. График зависимости средней условной интенсивности в исследуемых областях фотографий от глубины кюветы для реакции крови II группы с различными сыворотками (время инкубации 90 сек)

Таблица 1

t, сек	P – вероятность совпадения двух выборок		
	A(II)+AB ₀ (IV) и A(II)+O _α (I)	A(II)+AB ₀ (IV) и A(II)+A _β (II)	A(II)+AB ₀ (IV) и A(II)+B _α (III)
0	0,150	0,000	0,002
1	0,000	0,001	0,076
5	0,000	1,000	0,000
30	0,000	1,000	0,000
90	0,000	1,000	0,000

Моделирование влияния эпидермиса на перенос света и тепла в кожном покрове

В. В. Барун¹, А. П. Иванов¹, И. В. Васильковский², С. М. Кватернюк², В. Г. Петрук²

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

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

Разработаны инженерные подходы к решению задач оптики и теплофизики биологических тканей. Аналитический характер построенных методик позволил получить простое и физически наглядное описание переноса света и тепла в многослойной многокомпонентной среде. В оптической задаче учтены многократное рассеяние излучения в слоях кожи и различное поглощение хромофорами ткани. Изучены световые поля внутри и вне среды. Выяснена роль эпидермиса при их формировании. Показано, в частности, что в общем случае эпидермис нельзя рассматривать как спектральный фильтр, только поглощающий и не рассеивающий свет. Такое упрощенное представление этого слоя может приводить к существенным ошибкам в характеристиках световых полей, особенно в области слабых поглощений ткани. Предложена удобная аппроксимация плотности излучения в двухслойной (эпидермис и дерма) ткани, имеющая вид суммы двух экспоненциальных функций глубины. Для эпидермиса показателями экспонент являются, соответственно, малоугловой показатель ослабления и показатель ослабления в асимптотическом (диффузионном) приближении теории переноса излучения. Указанная аппроксимация позволила получить аналитическое решение тепловой задачи о нагреве биоткани внешним узким световым пучком. Оказалось, что эпидермис оказывает довольно слабое влияние на поля температуры при облучении синим светом. Однако, когда в качестве внешнего источника используется красный свет, эпидермис работает как «печка» и может обеспечить рост температуры дермы в несколько раз по сравнению с однослойной тканью. Обсуждены причины таких особенностей нагрева. Приведены примеры соответствующих расчетов.

Введение

Кожа, как известно [1 – 3], является многослойной биологической тканью. Выделяют три ее основных структурных слоя – роговой, эпидермис и дерму с несколькими подслоями, отличающимися объемной концентрацией кровеносных сосудов [4, 5]. Оценки показали [6], что роговой слой, имеющий малую геометрическую и оптическую толщины, слабо сказывается на световых и тепловых полях внутри и вне кожного покрова. Поэтому в дальнейшем, чтобы не загромождать анализ, пренебрежем влиянием рогового слоя и будем считать, что самым верхним слоем является эпидермис. При воздействии на кожу излучением лазера или другого источника свет будет проходить через эпидермис, рассеиваться и поглощаться им. Известны различные виды такого воздействия – фотодиссоциация оксигемоглобина [7, 8], светокислородный и фотодинамический эффекты [9], нагрев ткани [10] и т. п. Первые два механизма зависят от распределения световой энергии или плотности излучения [11] по глубине среды и показателей поглощения компонент кожи, а нагрев дополнительно определяется переносом тепла в ткани. Ниже будет исследована роль эпидермиса в оптике и теплофизике кожи, т.е. его влияние на световые и тепловые поля при внешнем облучении. Мотивацией к написанию статьи послужила работа [12], в которой подробно изучены оптические характеристики компонентов эпидермиса в УФ области спектра, а также измерены УФ спектры пропускания и отражения изолированным слоем в норме и при патологиях. В данной статье, кроме оптических свойств эпидермиса и его коэффициентов отражения и пропускания, представлена методика расчета и аналитически изучено его оптическое и тепловое взаимодействие с дермой, имеющее место в реальном кожном покрове.

Часто эпидермис рассматривают как спектральный фильтр [13], который только поглощает свет, пренебрегая рассеянием. Иногда кожу считают макроскопически однородной, имеющей однослойную структуру [14]. Понятно, что такие допущения позволяют существенно упростить анализ переноса света и тепла в среде. Однако, сколь указанные предположения обоснованны с точки зрения формирования световых и тепловых полей и какие ошибки при этом возникают? Ответы на поставленные вопросы будут даны в настоящей работе.

В первой части статьи моделируются глубинные профили плотности световой энергии в многослойной многокомпонентной среде. С этой целью использованы инженерные методы теории переноса излучения (ТПИ) [15], учитывающие многократное рассеяние в ткани и многократные переотражения излучения между ее слоями. Вторым этапом является аналитическое решение тепловой задачи. Плотность излучения, найденная при моделировании, использована в качестве

функции источников уравнения переноса тепла. Для его решения использована оптико-теплофизическая модель кожи [16].

Оптические свойства эпидермиса

Спектральные параметры элементарного объема

Основным поглощающим свет компонентом эпидермиса является меланин. Его спектральный показатель поглощения (в см^{-1}) можно аппроксимировать в виде [2]

$$\mu_{a,m}(\lambda) = 6.6 \times 10^{11} \lambda^{-3.33}, \quad (1)$$

где λ – длина волны в нм. Объемная концентрация f_m меланина (доля объема меланина в единичном объеме эпидермиса) может варьироваться от нескольких до десятков % для людей со светлой и темной кожей, соответственно. Полагаем [2], что остальная часть эпидермиса – ткань-основа или «обескровленная ткань» (bloodless tissue в англоязычной литературе), у которой эффективный показатель рассеяния $\mu_{s,t}$ ($\mu_{s,t} = \mu'_{s,t}(1 - g_t)$, где $\mu'_{s,t}$ – показатель рассеяния), показатель поглощения $\mu_{a,t}$ (в см^{-1}) [2] и средний косинус g_t индикатрисы рассеяния $p_e(\gamma)$ [1] имеют, соответственно, вид

$$\mu'_{s,t}(\lambda) = 2 \times 10^5 \lambda^{-1.5} + 2 \times 10^{12} \lambda^{-4}, \quad (2)$$

$$\mu_{a,t}(\lambda) = 0.244 + 85.4 \exp[-(\lambda - 154)/66.2], \quad (3)$$

$$g_t(\lambda) = 0.62 + 0.0029\lambda. \quad (4)$$

Известно [17] и другое соотношение для $\mu'_{s,t}$

$$\mu'_{s,t}(\lambda) = 7.84 \times 10^8 \lambda^{-3.255}, \quad (5)$$

которое дает результаты, близкие к (2). Однако соотношение (2) экспериментально получено для более широкого интервала длин волн 350 – 1100 нм по сравнению с 450 – 750 нм в случае (5). Первое слагаемое в (2) отвечает за рассеяние волокнами ткани-основы, а второе – за релеевское рассеяние мелкими частицами диаметром порядка 100 нм [2]. В качестве индикатрисы рассеяния эпидермиса часто используют [1] функцию Хензи – Гринштейна с параметром асимметрии, определяемым формулой (4).

Таким образом, соотношения (1) – (5) дают все оптические спектральные параметры элементарного объема эпидермиса, необходимые для расчета характеристик переноса излучения в нем. Например, показатель поглощения имеет вид

$$\mu_{a,e}(\lambda) = \mu_{a,m}(\lambda)f_m + \mu_{a,t}(\lambda)(1 - f_m), \quad (6)$$

показатель ослабления –

$$\mu'_{e,e}(\lambda) = \mu_{a,m}(\lambda)f_m + \mu_{a,t}(\lambda)(1 - f_m) + \mu_{s,t}(\lambda)/[1 - g_t(\lambda)], \quad (7)$$

эффективный показатель ослабления –

$$\mu_{e,e}(\lambda) = \mu'_{e,e}(\lambda)[1 - g_t(\lambda)], \quad (8)$$

доля света, рассеянного в переднюю полусферу –

$$F_e(\lambda) = 0.5 \int_0^{\pi/2} p_e(\gamma, \lambda) \sin \gamma d\gamma \approx 1 - [1 - g_t(\lambda)]/3, \quad (9)$$

оптическая толщина $\tau_e(\lambda) = \mu_{e,e}(\lambda)d_e$ (d_e – геометрическая толщина), вероятность выживания фотона $\Lambda_e(\lambda) = \mu_{s,e}(\lambda)/\mu_{e,e}(\lambda)$ и т. д. Последнее равенство в (9) получено [15] на основе анализа и аппроксимации различных индикатрис с большой степенью вытянутости «вперед». На рис. 1 показаны спектральные оптические параметры элементарного объема эпидермиса, которые требуются для разработки соответствующих методик расчета.

Спектры отражения и пропускания света эпидермисом

Из рис. 1 видно, что рассеивательная оптическая толщина $\Lambda_e \tau_e$ эпидермиса составляет несколько единиц в ближней УФ области спектра при заметном поглощении и менее 0.5 в красном и ближнем ИК диапазоне. Это позволяет использовать малоугловое приближение (МУП) ТПИ [15] для расчета характеристик отражения и пропускания при направленном освещении. Согласно

МУП, коэффициент диффузного отражения при освещении по нормали к поверхности эпидермиса имеет вид

$$R_e(\lambda) = \Lambda_e(\lambda) \frac{1 - F_e(\lambda)}{1 - F_e(\lambda)\Lambda_e(\lambda)} \int_0^1 \{1 - \exp[-\alpha(\lambda)d_e \frac{1+\nu}{\nu}]\} d\nu, \quad (10)$$

коэффициент направленного пропускания

$$T_e(\lambda) = \exp[-\alpha(\lambda)d_e], \quad (11)$$

где $\alpha = \mu'_{e,e}(1 - \Lambda_e F_e)$ – показатель ослабления в МУП, $\nu = \cos(\gamma)$, γ – угол рассеяния. При получении (10) полагалось, что индикатриса рассеяния при $\pi/2 \leq \gamma \leq \pi$ имеет слабо выраженную угловую структуру и может быть представлена в виде $p_e = 2(1 - F_e)$.

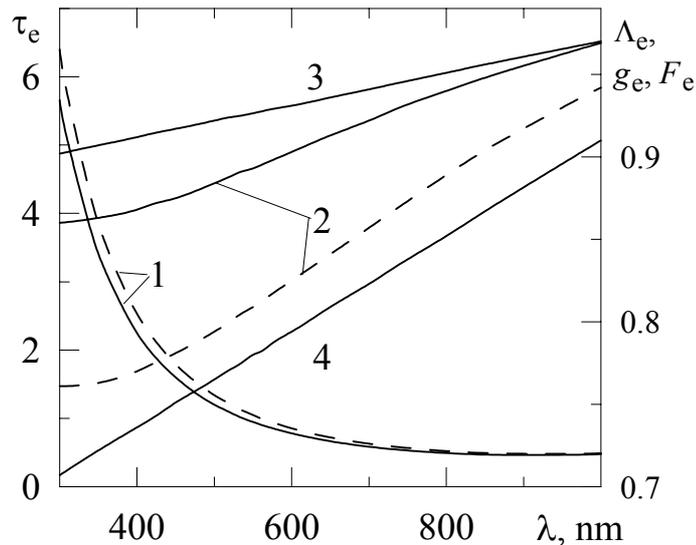


Рис. 1. Спектральные зависимости оптической толщины (кривые 1), вероятности выживания фотона (2), среднего косинуса (3) и интегральной доли света, рассеянного в переднюю полусферу (4), при $f_m = 4$ (сплошные кривые) и 8 % (штриховые), $d_e = 50$ мкм

Кроме направленного освещения, на эпидермис кожи могут падать диффузные световые потоки, например, рассеянные «назад» нижележащими слоями дермы. Для расчета коэффициентов отражения и пропускания при диффузном освещении (обозначены звездочкой *) будем использовать асимптотическое приближение ТПИ [15, 18]. Оно является точным, если угловая структура яркости рассеянного излучения совпадает с ее угловым распределением в глубинном режиме [15], вне зависимости от оптической толщины среды. Полагаем, что такое совпадение приближенно реализуется в биологических тканях. Тогда для коэффициента диффузного отражения и пропускания соответственно имеем [15]

$$R_e^*(\lambda) = \frac{\text{sh}[d_e \beta_e(\lambda)]}{\text{sh}\{d_e \beta_e(\lambda) + 4\sqrt{\mu_{a,e}(\lambda)}/[3\mu_{e,e}(\lambda)]\}}, \quad (12)$$

$$T_e^*(\lambda) = \frac{\text{sh}\{4\sqrt{\mu_{a,e}(\lambda)}/[3\mu_{e,e}(\lambda)]\}}{\text{sh}\{d_e \beta_e(\lambda) + 4\sqrt{\mu_{a,e}(\lambda)}/[3\mu_{e,e}(\lambda)]\}}, \quad (13)$$

где $\beta_e(\lambda) = \sqrt{3\mu_{a,e}(\lambda)\mu_{e,e}(\lambda)}$ – показатель ослабления в глубинном режиме [15].

На рис. 2 приведены спектры коэффициентов отражения и пропускания изолированного эпидермиса при направленном и диффузном освещении (без учета френелевского отражения на границах). Можно видеть, что в ближней УФ – синей области длин волн отражение слоя довольно большое, а пропускание – малое из-за значительного, по сравнению с красным диапазоном, показателя рассеяния ткани-основы (формула (3)) и, следовательно, оптической толщины. С другой стороны, при $\lambda > 600$ нм значения R_e и R_e^* не превышают 2 – 6 %, а T_e и T_e^* более 70 %. На рис. 2б приведены также спектры T_e и T_e^* для случая, когда эпидермис рассматривается как спектральный фильтр (тонкие кривые 1 и 2) с показателем поглощения, равным $\mu_{a,m}$, в пренебрежении рассеянием. Очевидно, что отраженный свет здесь отсутствует. Понятно, что

коэффициент направленного пропускания у фильтра всегда больше, чем у рассеивающего и поглощающего слоя. Для T_e^* (кривые 2) при $\lambda > 400 - 450$ нм имеет место обратная ситуация. Здесь при диффузном освещении наклонные лучи сильно ослабляются фильтром из-за его большой оптической толщины, тогда как рассеянный свет изменяет свое первоначальное направление распространения и проходит эпидермис вдоль путей, близких к нормали слоя. Указанные особенности проявятся в световых полях в глубине кожи и в ее полном коэффициенте отражения.

Количественно расчетные данные рис. 2 согласуются с экспериментами [12], где при направленном освещении коэффициент отражения при $\lambda = 300 - 400$ нм варьируется от 0.05 – 0.1 до 0.09 – 0.14, а коэффициент пропускания – от 0.4 – 0.5 до 0.7 – 0.75. Как следует из рис. 2, указанные диапазоны изменения R_e и T_e сильно зависят от концентрации f_m меланина и d_e . К сожалению, информация о f_m в [12] отсутствует.

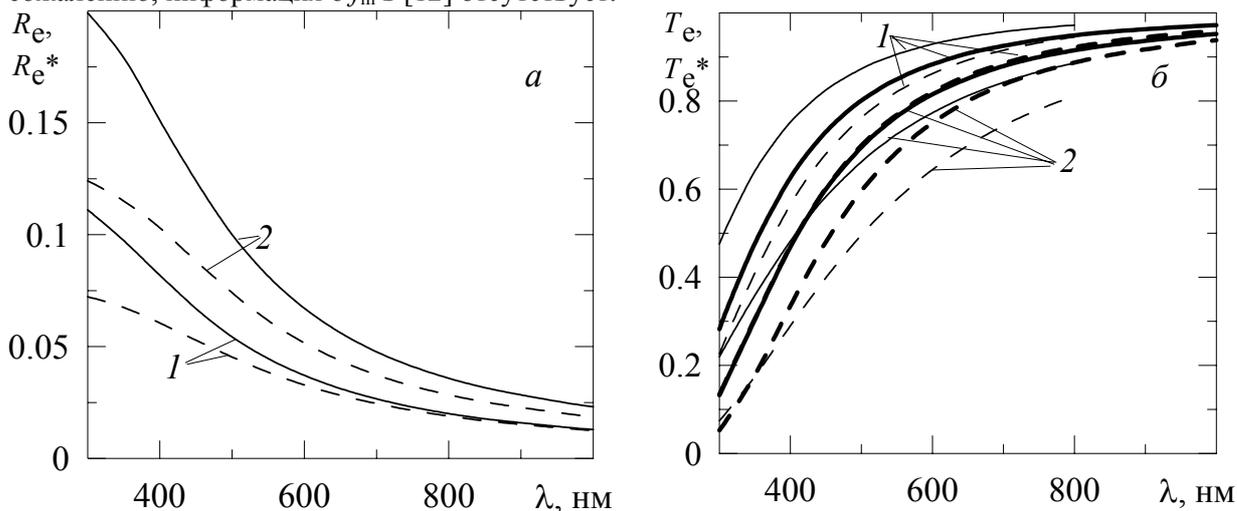


Рис. 2. Спектры коэффициентов отражения (а) и пропускания (б) при направленном (кривые 1) и диффузном освещении (2) изолированного эпидермиса для $f_m = 4\%$ (сплошные кривые) и 8% (штриховые).

Тонкими линиями на рис. 2б показаны зависимости для случая, когда эпидермис трактуется как спектральный фильтр без учета рассеяния, $d_e = 50$ мкм

Оптические свойства дермы

Спектральные параметры элементарного объема

Выше рассмотрены характеристики отражения и пропускания света изолированным эпидермисом. В реальном кожном покрове этот слой всегда прилегает к дерме. Поэтому, условия освещения эпидермиса, как следует соотношений (10) – (13) и рис. 2, и его роль в оптике кожи будут зависеть также от спектральных свойств дермы. Ниже кратко рассмотрим эти свойства.

Основными поглощающими компонентами дермы в видимой и ближней ИК областях спектра являются гемоглобины крови. Они присутствуют в различных формах, но преобладают по концентрации окси- и деоксигемоглобин. Остальные гемоглобины (карбокси-, мет-, гликозилированный и другие) учитывать не будем. Кроме того, свой вклад в поглощение вносит ткань-основа (формула (3)). Показатель поглощения и эффективный показатель рассеяния находим как средневзвешенное соответствующих показателей компонентов дермы:

$$\mu_{a,d} = C_V \mu_{a,b} + (1 - C_V) \mu_{a,t} \quad (14)$$

$$\mu_{s,d} = C_V \mu_{s,b} + (1 - C_V) \mu_{s,t} \quad (15)$$

где C_V – объемная концентрация капилляров, $\mu_{s,b}$ – эффективный показатель рассеяния крови. Оценки показали, что кровь, вследствие малых значений C_V и сильной вытянутости индикатрисы рассеяния «вперед» или среднего косинуса g_b , близкого к 1, вносит небольшой вклад [16] в $\mu_{s,d}$, и первым слагаемым в (15) можно пренебречь. Показатель поглощения крови $\mu_{a,b}$ зависит, в свою очередь, от гематокрита (объемной концентрации эритроцитов в крови), объемной концентрации гемоглобинов в эритроцитах и степени оксигенации крови. Ниже значения этих параметров полагаем, соответственно, 0.4, 0.25 и 0.75. Спектры показателей дермы (14) и (15) приведены в [6, 19]. Отметим, что в (14) для простоты не учтен эффект «сита» на эритроцитах [20] и кровеносных

сосудах [21], который в сине-зеленой области λ будет приводить к меньшим показателям поглощения по сравнению с (14).

Коэффициенты отражения света кожей

Для расчета спектральных коэффициентов отражения кожи используем асимптотическое приближение ТПИ [15, 18]. При направленном освещении кожи по нормали

$$R_d(\lambda) = \exp[-(36/7)\sqrt{\mu_{a,d}(\lambda)/[3\mu_{e,d}(\lambda)]}]. \quad (16)$$

При диффузном освещении кожи

$$R_d^*(\lambda) = \exp[-4\sqrt{\mu_{a,d}(\lambda)/[3\mu_{e,d}(\lambda)]}], \quad (17)$$

что аналогично (12) при $d_e \rightarrow \infty$.

Влияние эпидермиса на характеристики рассеянного света

Коэффициент диффузного отражения кожи

Коэффициент диффузного отражения (КДО) R_{sk} кожи обычно измеряют при помощи спектрофотометра с приставкой в виде интегрирующей сферы. Спектр КДО часто используют для решения обратной задачи – восстановления структурных и биофизических параметров биотканей и их компонентов, включая кожный покров [22] в условиях *in vivo*, кровь [23, 24] *in vitro*, плазму крови и тромбоциты [25].

Аналитическая методика расчета КДО при направленном освещении среды описана в [6, 26]. Она основана на использовании МУП ТПИ [15] для расчета характеристик отражения и пропускания света эпидермисом и асимптотического приближения [15, 18] для кожи. Полагалось, что падающее излучение проходит границу раздела воздух – эпидермис как направленный пучок и далее многократно переотражается между указанной границей, эпидермисом и кожей как диффузный свет. Считалось, что френелевское отражение между слоями кожи отсутствует. Учет небольших различий в показателях преломления этих слоев [4, 5] приводит лишь к незначительным вариациям КДО. В расчетную схему была также включена слоистая структура кожи [4, 5]. Оценки показали [27, 28], что эти стратификации не дают сколь-нибудь заметный вклад в спектры КДО. На рис. 3 показаны зависимости КДО от длины волны для рассеивающего и поглощающего свет эпидермиса и его модели в виде спектрального фильтра. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что модель фильтра дает заниженные значения КДО на 5 – 10 % во всем рассмотренном диапазоне λ . Такие абсолютные ошибки приведут к невозможности восстановить искомые параметры биотканей [22].

Результаты, аналогичные приведенным на рис. 3, были сопоставлены в работе [6] с расчетами по методу Монте Карло и экспериментальными спектрами КДО. Показано, что в пределах различий моделей кожи имеет место приемлемое соответствие разработанной методики [6, 26] и опубликованных данных.

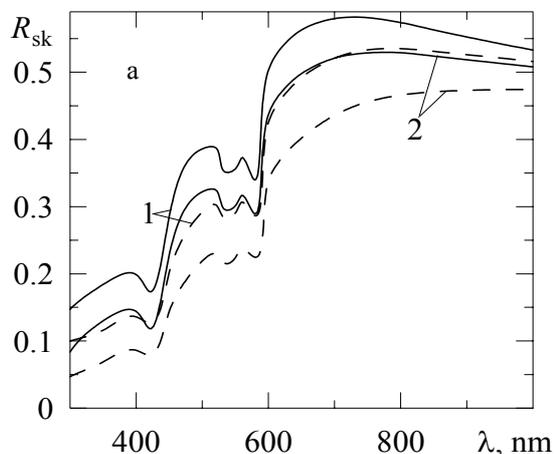


Рис. 3. Спектры КДО, рассчитанные для рассеивающего и поглощающего эпидермиса (кривые 1) и его модели в виде спектрального фильтра (2) при $f_m = 4$ (сплошные кривые) и НМ (штриховые)

Глубинные профили плотности излучения в коже

Поглощение света различными хромофорами кожи и, следовательно, многие биохимические, биофизические и тепловые эффекты воздействия света на ткани зависят от плотности излучения или пространственной освещенности (в англоязычной литературе fluence или fluence rate) в среде [11]. Аналитическая методика расчета этой характеристики описана в [26]. Она учитывает многократное рассеяние света в эпидермисе и дерме, поглощение указанными слоями и многократные переотражения излучения между ними и поверхностью кожи. По разработанной методике были выполнены расчеты глубинных профилей плотности излучения $E(z)$ (z – глубина, отсчитываемая от поверхности). Хотя соответствующие формулы имеют аналитический вид, они достаточно громоздки. Поэтому желательно было предложить простую аппроксимацию зависимостей $E(z)$. Еще лучше, если бы такая аппроксимация имела экспоненциальную форму, учитывая, что ниже будет рассмотрена задача о нагреве кожи внешним излучением. Для экспоненциальной по глубине функции источников известно аналитическое решение.

Искомая аппроксимация была получена для эпидермиса и дермы в виде

$$E_e(z) = E_{\downarrow}(z=0) \exp(-\alpha z) + E_{\uparrow}(z=d_e) \exp[-(d_e - z)\beta_e] \text{ при } 0 \leq z \leq d_e, \quad (18)$$

$$E_d(z) = E_e(d_e) \exp[-\beta_d(z - d_e)] \text{ при } z > d_e, \quad (19)$$

где E_{\downarrow} и E_{\uparrow} – значения плотности излучения, создаваемой соответственно нисходящим и восходящим потоками на указанных глубинах, α – показатель ослабления в МУП, определенный ранее, $\beta_d(\lambda) = \sqrt{3\mu_{a,d}(\lambda)\mu_{e,d}(\lambda)}$ – глубинный показатель ослабления дермы. Величины E_{\downarrow} и E_{\uparrow} зависят от структурных и биофизических параметров кожи. Формулы (18) и (19) имеют четкий физический смысл. Так, в эпидермисе световое поле как функция глубины определяется малоугловым затуханием падающего пучка с показателем α и восходящими или отраженными потоками, которые максимальны на глубины d_e и убывают по мере приближения к поверхности кожи. Указанная «конкуренция» между первым и вторым слагаемыми в (18) приводит к наличию локального максимума плотности излучения вблизи границы раздела эпидермиса и дермы. Обычно плотность излучения в эпидермисе выражают в виде одной экспоненты (например, [14]) с показателем либо α , либо β_e . Это приведет к относительным ошибкам в значениях $E_e(z)$ и $E_d(z)$ до 50 – 70 % в зависимости от параметров ткани, особенно в красной области спектра, где велики отраженные потоки. В формуле (19) ослабление плотности излучения с ростом z имеет обычный глубинный показатель затухания β_d . Однако множитель перед экспонентой определяется как раз двумя слагаемыми из (18), что отличается от обычно применяемых методик. Понятно, что использование для эпидермиса модели спектрального фильтра с показателем затухания экспоненты, равным показателю поглощения меланина, также даст большие ошибки расчета глубинной структуры плотности излучения.

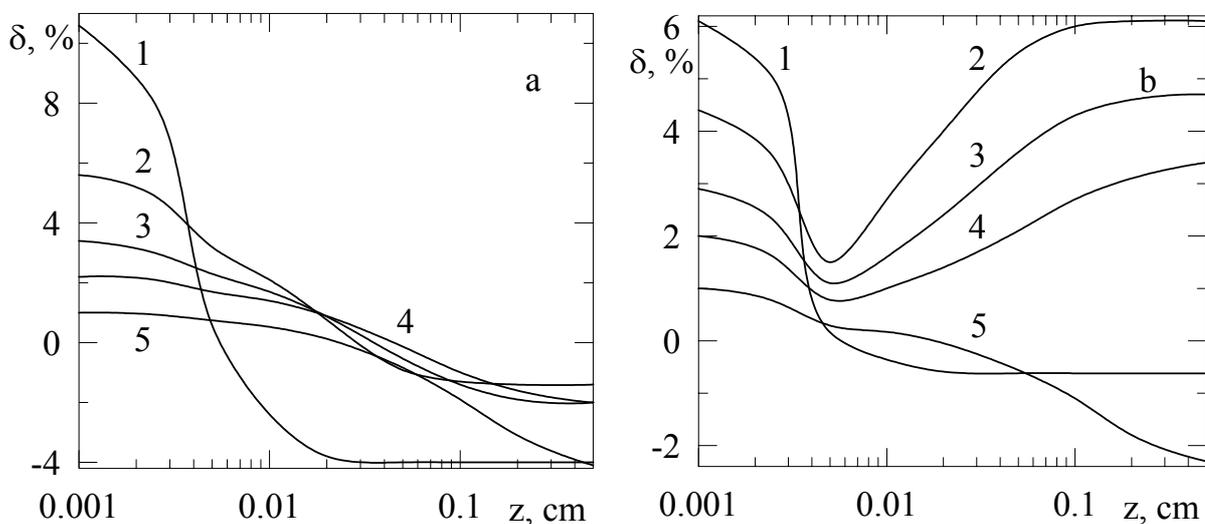


Рис. 4. Погрешности аппроксимаций (18) и (19) при $\lambda = 418$ (кривые 1), 500 (2), 600 (3), 700 (4) и 1000 нм (5), $f_m = 4$ (а) и 16 % (б), $d_e = 100$ мкм

На рис. 4 представлены относительные погрешности аппроксимаций (18) и (19) плотности излучения как функции глубины в дерме по сравнению с расчетами по [26, 28] на различных длинах волн. Видно, что ошибки в целом не превышают 10 %, а на большинстве рассмотренных глубин она еще меньше. Это приемлемо для многих задач. Погрешность уменьшается с ростом концентрации меланина и, следовательно, увеличением показателя поглощения эпидермиса.

Влияние эпидермиса на тепловые поля при внешнем облучении кожи

Для анализа теплового действия света на кровь и окружающую ткань воспользуемся методикой [6, 28] решения уравнения теплопроводности, дающей аналитическую запись функции Грина задачи о нагреве среды внешним излучением. Отметим, что при характерных диаметрах капилляров температура крови и окружающей ткани выравнивается спустя не более 100 мкс после начала облучения [28]. Поэтому можно говорить о температуре дермы в целом. Для ее нахождения учтем функцию источников (18), (19), включающую две экспоненты для светового поля в эпидермисе. Тогда, аналогично [6, 28], можно показать, что для дермы функция Грина G при облучении гауссовым (по радиальной координате r) лазерным импульсом $\delta(t)$ имеет вид

$$G(t, z, r) = G_{\infty}(t, z) \frac{r_0^2 \exp\{-r^2/[4(r_0^2/8 + \eta t)]\}}{8(r_0^2/8 + \eta t)}, \quad (20)$$

где t – текущее время, r_0 – эффективный радиус пучка по уровню $1/e^2$, G_{∞} – функция Грина задачи для бесконечно широкого пучка, η – коэффициент температуропроводности,

$$G_{\infty}(t, z) = 0.5\{C_1[H(t, z^*, \alpha^*, 0) - H(t, z^*, \alpha^*, d_e^*)] + C_2 H(t, z^*, \beta_e^*, d_e^*) - C_3[H(t, z^*, \beta_e^*, 0) - H(t, z^*, \beta_e^*, d_e^*)]\}, \quad (21)$$

$$H(t, a, b, c) = Q(t, a, b, c) + Q(t, -a, b, c), \quad (22)$$

$$Q(t, a, b, c) = \exp(b^2 t) \exp(-ab) \operatorname{erfc}(b\sqrt{t} + \frac{c-a}{2\sqrt{t}}), \quad (23)$$

$C_1 = E_{\downarrow}(z=0)\mu_{a,d}/(c\rho)$, $C_2 = E_e(d_e)\exp(\beta_e d_e)\mu_{a,d}/(c\rho)$, $C_3 = E_{\uparrow}(z=d_e)\exp(-\beta_e d_e)\mu_e/(c\rho)$, $z^* = z/\sqrt{\eta}$, $d_e^* = d_e/\sqrt{\eta}$, $\alpha^* = \alpha\sqrt{\eta}$, $\beta_{e(d)}^* = \beta_{e(d)}\sqrt{\eta}$, c и ρ – удельная теплоемкость и плотность ткани [28]. Последнее слагаемое в (21) (с множителем C_3) обусловлено второй экспонентой в (18). Ранее в работе [6] оно не учитывалось.

Имея аналитическую запись функции Грина (20) – (23), можно с помощью стандартной процедуры свертки [28] найти температуру T в среде при внешнем облучении. Рис.5 иллюстрирует глубинную структуру теплового поля в коже на оси светового пучка ($r=0$) в случаях слабого (*a*) и сильного (*б*) поглощения излучения в дерме. По оси ординат отложен прирост температуры ΔT^* (в $K \cdot cm^2/Vt$), отнесенной к освещенности E_0 падающей радиации на поверхности. Если $E_0=1$ Вт/см², то ΔT^* есть истинное превышение температуры. Рассмотрены две структурные модели среды – двухслойная ткань с поглощающим и рассеивающим эпидермисом и однослойная, состоящая из макрооднородной дермы. Когда $\lambda=700$ нм (рис.5, *a*), в поверхностном слое свет сильно поглощается в основном меланином. В результате эпидермис заметно нагревается. Для однослойной модели поглощение света у поверхности мало и обусловлено кровью и тканью-основой. Поэтому и температура здесь ниже. В [6] показано, что глубины проникновения света на длине волны 700 нм отличаются для одно- и двухслойной моделей не очень существенно. Это связано с малой геометрической толщиной эпидермиса. Но именно различия в структуре ткани приводят к менее высоким температурам в глубине среды при наличии меланина у поверхности кожи. Действительно, эпидермис задерживает часть падающего света, играя роль оптического фильтра, а затем отдает поглощенную энергию близлежащим участкам кожи, выполняя функцию своеобразного нагревателя. С течением времени точка пересечения температурных кривых (определяющая зону повышенной температуры) для одно- и двухслойной моделей смещается вглубь среды. Это связано с механизмом теплопроводности от сильно нагретого эпидермиса к глубинным слоям дермы. Размеры зоны повышенной температуры увеличиваются. Иными словами, сильное поглощение света меланином приводит с ростом t к большему прогреву ткани по

глубине. Температура дермы увеличивается, в основном, за счет теплопроводности от эпидермиса, а не вследствие поглощения света кровью и тканью-основой.

Если $\lambda = 418$ нм, то при рассматриваемых значениях C_V и f_m показатели поглощения у поверхности в одно- и двухслойной моделях ближе друг к другу, чем при $\lambda = 700$ нм. Значение $\mu_{a,e}$ лишь ненамного больше $\mu_{a,d}$. Поэтому две эти модели дают примерно одинаковые профили температуры. Соответствующие сплошные и штриховые кривые на рис.5, б близки. Их точка пересечения находится вне рассмотренного диапазона глубин.

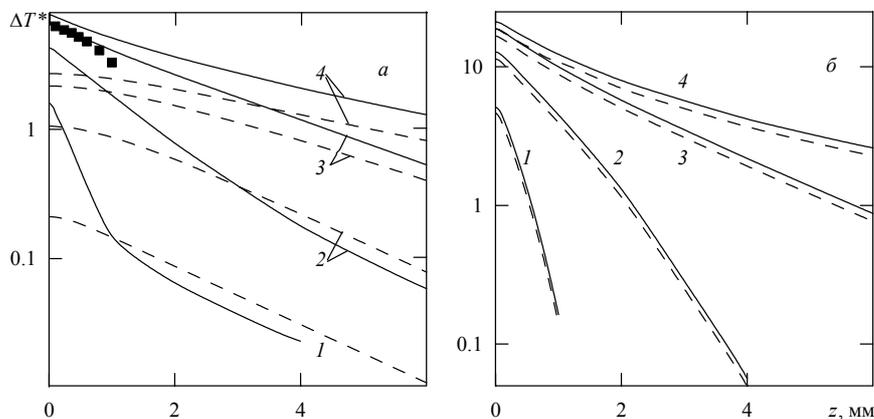


Рис.5. Зависимость прироста нормированной температуры, $K \cdot cm^2/Wt$ от z для однослойной (штриховые кривые) и двухслойной (сплошные) моделей кожи при $t=1$ (1), 10 (2), 100 (3) и 1000 с (4), $C_V=0.1$, $f_m=0.1$, $\lambda=700$ (а) и 418 нм (б), $S=0.75$, $r_0=0.25$ см, ■ – по данным [29]

Как и при исследовании световых полей в коже, интересно сопоставить результаты по нагреву среды с опубликованными данными. Такое сравнение с [29] иллюстрирует рис.5, а. В работе [29] использована многослойная (с четырьмя слоями) модель кожного покрова. Для расчетов световых и температурных полей в стационарном режиме (при длительном облучении на длине волны 633 нм) применен метод построения сетки конечных элементов. И в оптическом, и в теплофизическом плане модель [29] довольно сложна и неаналитична. Во всяком случае, нам неизвестен аналитический подход для решения задачи с параметрами [29]. Из-за довольно существенного отличия от используемой здесь модели прямое сравнение затруднительно. Поэтому, чтобы все-таки оценить соответствие результатов и перейти от мощности, радиуса пучка и длины волны [29] к соответствующим данным рис.5, а, полагаем, что в стационарном режиме температура эпидермиса (дермы) $T_{e(d)} \propto \mu_{a,e(d)} P$, где P – мощность светового пучка. Реально в приведенное соотношение пропорциональности должны также входить и другие оптические и теплофизические характеристики кожи. Это прямо видно из формул (20) – (23). Иными словами, приведенное соотношение имеет приближенный характер. Результаты [29], пересчитанные на длину волны и мощность, при которых получен рис.5, а, показаны на этом рисунке квадратиками. Видно, что несмотря на различие моделей кожи и приближенный характер пересчета, соответствующие глубинные профили температуры достаточно хорошо согласуются друг с другом. Несколько меньшие значения температуры в [29] обусловлены (кроме указанных выше факторов) еще и тем, что формулы (20) – (23) приведены для случая, когда кожа теплоизолирована от внешней среды, тогда как в [29] учтен конвекционный теплообмен с воздухом. Этот фактор сказывается при больших t и приводит, естественно, к некоторому уменьшению температуры в стационарном режиме.

Заключение

В работе получен, по нашему мнению, ответ на вопрос, можно ли существенно упростить структурную модель многослойной биоткани применительно к решению оптических и тепловых задач. Естественно, что чем проще модель, тем менее громоздкая процедура расчета будет использована. Проанализировано несколько аппроксимаций структуры кожи, а именно – эпидермис в виде спектрального фильтра, ослабляющего падающий на него свет только за счет поглощения меланином, однослойная ткань с оптическими и теплофизическими свойствами дермы, рассеивающие и поглощающие эпидермис и дерма. Обсуждены недостатки первых двух

упрощающих приближений и показано, в частности, что их использование может привести к существенному снижению точности решения задач неинвазивной диагностики параметров биотканей по характеристикам рассеянного излучения. Предложена двучленная аппроксимация глубинных профилей плотности излучения в кожном покрове. Продемонстрирована ее приемлемая точность. Указанная аппроксимация позволила аналитически решить задачу о нагреве многослойной среды внешним излучением. Показано, что эпидермис играет роль своеобразной «печки», увеличивающей температуру приповерхностных слоев ткани. Этот эффект выражен более сильно при облучении красным светом, где поглощение эпидермиса намного больше, чем у дермы.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору №Ф07К-047 и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины.

Литература

1. M.J.C. Van Gemert, S.L. Jacques, H.J.C.M. Sterenborg, W.M. Star Skin optics // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1989. V. 36. No. 12. P. 1146 – 1154.
2. S.L. Jacques <http://omlc.ogi.edu/news/jan98/skinoptics.html>.
3. В.В. Тучин Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. Саратов: Изд. Саратовского университета., 1998. 383 с.
4. И.В. Меглинский Моделирование методом Монте Карло спектров отражения многослойных случайно-неоднородных сильно рассеивающих и поглощающих свет сред // Квант. электр. 2001. Т.31. №12. С. 1101 – 1107.
5. И.В. Меглинский, С.Д. Матчер Анализ пространственного распределения чувствительности детектора /в многослойной случайно-неоднородной сильно рассеивающей и поглощающей свет среде методом Монте Карло // Опт. спектр. 2001. Т.91. С. 692 – 697.
6. В.В. Барун, А.П. Иванов Световые и тепловые поля в многослойной ткани кожи при лазерном облучении // Опт. спектр. 2006. Т. 100. № 1. С. 149 – 157.
7. М.М. Асимов, А.Н. Королевич, Е.Э. Константинова Кинетика оксигенации кожной ткани под воздействием низкоинтенсивного лазерного излучения // Журн. прикл. спектроскоп. 2007. Т. 74. № 1. С. 120 – 125.
8. М.М. Асимов, Р.М. Асимов, А.Н. Рубинов и др. Лазерно-индуцированная оксигенация тканей и стимулирования аэробного метаболизма клеток. Препр. № 746 ИФ НАН Беларуси. Минск, 2008. 34с.
9. С.Д. Захаров, А.В. Иванов // Кв. электрон. 1999. Т. 29. С. 192 – 214.
10. A.L. McKenzie Physics of thermal processes in laser – tissue interaction // Phys. Med. Biol. 1990. V. 35. No. 9. P. 1175 – 1209.
11. А.П. Иванов Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1975. 592 с.
12. С.Р. Утц, В.В. Тучин, И.В. Ярославский, А.Ю. Барабанов Оптика эпидермиса в ультрафиолетовом диапазоне // Вестник дерматологии и венерологии. 1993. № 1. С. 21 – 26.
13. Д.А. Рогаткин, Ю.Ю. Колбас Диагностическое устройство для измерения физико-биологических характеристик кожи и слизистых оболочек in vivo. Патент РФ № 2234853 от 26.12.2002.
14. Л.Г. Астафьева, Г.И. Желтов, А.С. Рубанов Моделирование процесса нагрева сосудов крови лазерным излучением // Опт. спектр. 2001. Т. 91. № 2. С. 287 – 292.
15. Э.П. Зеге, А.П. Иванов, И.Л. Кацев Перенос изображения в рассеивающей среде. Минск: Наука и техника, 1975. 327 с.
16. В.В. Барун, А.П. Иванов Тепловое воздействие короткого импульса света на биологические ткани. I. Оптико-теплофизическая модель // Биофизика. 2004. Т.49. С.1125 – 1133.
17. I.S. Saidi Transcutaneous optical measurement of hyperbilirubinemia in neonates. Ph.D. dissertation, Rice University, Houston, TX, USA. 1992.
18. Р.Г. Розенберг Оптические свойства толстых слоев однородной рассеивающей среды / Спектроскопия рассеивающих сред. Ред. Степанов Б. И. Минск: Изд. АН БССР. 1963. С. 5 – 36.
19. В.В. Барун, А.П. Иванов Оценка спектрального поглощения света компонентами кожного покрова человека // Опт. спектр. 2009. Т. 106. № 1. С. 89 – 96.
20. V.V. Barun, A.P. Ivanov Effect of localized absorption by cylindrical blood vessels on optical characteristics of biological tissue // Proc. 7th Conf. Electromagnetic and Light Scattering by Nonspherical Particles. Ed. Wriedt T. Bremen: Universitat Bremen, 2003. P. 41 – 44.
21. В.В. Барун, А.П. Иванов Оценка вклада локализованного поглощения света кровеносными сосудами в оптические свойства биологической ткани // Опт. спектр. 2004. Т.96. С. 1019 – 1024.
22. А.П. Иванов, В.В. Барун Спектры отражения света как средство диагностики структурных и биофизических параметров кожи // Опт. спектр. 2008. Т. 104. № 2. С. 344 – 351.
23. M. Friebe, A. Roggan, G. Muller, M. Meinke Determination of optical properties of human blood in spectral range 250 to 1100 nm using Monte Carlo simulations with hematocrit-dependent effective scattering phase function // J. Biomed. Opt. 2006. V. 11. No. 3. P. 034021-1 – 034021-10.

24. M. Meinke, M. Friebel, G. Muller Influence of cell shape and orientation on the optical properties of human erythrocytes // SPIE Proc. 2007. V. 6629. Paper No. 6629-13.
25. M. Meinke, G. Muller, J. Helfmann, M. Friebel Optical properties of platelets and blood plasma and their influence on the optical behavior of whole blood in the visible to near infrared wavelength range // J. Biomed. Opt. 2007. V. 12. No. 1. P. 0140241-1 – 014024-9.
26. В.В. Барун, А.П. Иванов, А.В. Вологовская, В.С. Улащик Спектры поглощения и глубина проникновения света в нормальную и патологически измененную кожу человека // Журн. прикл. спектроск. 2007. Т. 74. № 3. С. 388 – 394.
27. В.В. Барун, А.П. Иванов Световое и тепловое воздействие низкоинтенсивного лазерного излучения на биологические ткани. Аналитические подходы // Альманах клинической медицины. 2008. Т. XVII. Ч. 1. С. 20 – 23.
28. В.В. Барун, А.П. Иванов Аналитический подход к описанию нагрева многокомпонентных биологических тканей лазерным излучением // Кв. электрон. 2004. Т. 34. № 11. С. 1069 – 1076.
29. Ю.Н. Щербаков, А.Н. Якунин, И.В. Ярославский, В.В. Тучин Моделирование тепловых процессов при взаимодействии некоагулирующего лазерного излучения с многослойной биотканью. II. Численные результаты // Опт. спектроск. 1994. Т. 76. № 5. С. 851 – 857.

Спектральные особенности распространения света в морской воде с сильно поглощающими водорослями

В. В. Барун¹, А. П. Иванов¹, И. В. Васильковский², С. М. Кватернюк², В. Г. Петрук²

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

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

Исследовано влияние эффекта «сита» или локализованного поглощения излучения водорослями морской воды на ее спектральный показатель поглощения. По аналогии с опубликованными ранее оценками для кровеносных сосудов в дерме, получены аналитические формулы, описывающие этот эффект. Показано, что локализованное поглощение в сине-зеленой области спектра приводит к уменьшению суммарного показателя поглощения морской воды по сравнению с равномерным распределением поглотителя по элементарному объему среды и, как следствие, к увеличению глубины проникновения света в толщу воды и ее коэффициента диффузного отражения. В зависимости от концентрации водорослей, такие изменения глубины проникновения и коэффициента отражения могут достигать 2-х и более раз. Полученные результаты важны, например, для оценки биопродуктивности водоемов по спектрам восходящего излучения.

Введение

Распространение света в дисперсной среде зависит от характеристик рассеяния и поглощения ее элементарного объема. Если среда многокомпонентная и оптические свойства каждой составляющей известны, то обычно характеристики среды находят как средневзвешенные параметры компонент с весами, равными их объемным концентрациям. Физически это соответствует “размазыванию” свойств отдельных компонент на весь элементарный объем или аддитивному сложению. Такой подход вполне уместен для большинства ситуаций. Однако возможны другие случаи. В оптике биологических объектов известно явление под названием эффекта “сита” [1]. Его сущность сводится к следующему. Основное поглощение биологической ткани в видимой области спектра имеет место в кровеносных сосудах, содержащих гемоглобин. Их объемная концентрация невелика (несколько процентов), но они образуют сильно поглощающую “сетку”. В синей области спектра поглощение света в кровеносных сосудах велико. Если для определения показателя поглощения элементарного объема использовать вышеуказанный метод аддитивности, то этот объем также будет сильно поглощать излучение. Между тем, очевидно, что достаточно большая доля света пройдет через непоглощающие участки в среде, т.е. через «дырки» в упомянутой «сетке». Это и есть эффект «сита» или влияние локализованного поглощения на оптические характеристики. Под «локализованным» понимается поглощение света в ограниченных по пространству областях, занимающих малую долю объема среды, и его надо учитывать при определении параметров элементарного объема. Подобно капиллярам в ткани, показатель поглощения морской воды подвержен влиянию водорослей. В

данной работе, опираясь на теоретические результаты по распространению света в биологических тканях [2, 3], проанализирован эффект «сита» в морской воде.

Постановка задачи

Задача сводится к оценке вклада поглощения водорослей в суммарную поглощательную способность морской воды. Здесь рассматривается только поглощение по следующим причинам. Показатели преломления воды и водорослей близки, так что рассеяние на них происходит, в основном, в узкой области углов вблизи направления «вперед» [4], и во многих случаях это излучение можно отнести к нерассеянному свету [5]. Кроме того, концентрация водорослей мала и поэтому их рассеянием, по сравнению с рассеянием другими компонентами, часто можно пренебречь. По определению [6], показатель поглощения среды численно равен поглощенному единичным объемом потоку излучения при единичном падающем потоке. Для морской воды он имеет вид [7]

$$k(\lambda) = k_y(\lambda)f_y + Ck_a(\lambda)f_a + k_w(\lambda)(1 - f_y - f_a) = K_y(\lambda) + K_a(\lambda) + K_w(\lambda) \quad (1)$$

Здесь λ – длина волны, k_y и k_a – показатели поглощения желтого вещества и водорослей; f_y и f_a – их объемные концентрации, k_w – показатель поглощения чистой воды, K_y, a, w – вклады соответствующих компонент в суммарное поглощение. В свою очередь, $k_a = f_p \cdot k_p$, где k_p – показатель поглощения пигментов, а f_p – их концентрация в водорослях. В (1) размерность показателей поглощения 1/длина. Поглощением органических и неорганических частиц и других возможных компонент, согласно [8], пренебрежем. Часто формулу (1) записывают через удельные концентрации компонент (в мг/м³). Тогда соответствующим образом изменится размерность величин k_y и k_a . Отметим, что в этом случае произведение $F = f_p \cdot k_p$ есть размерная концентрация пигментов в морской воде. Ниже она выражена в мг/м³. Поправочный коэффициент C в (1) учитывает локализованное поглощение света водорослями. При аддитивном сложении показателей $C = 1$. Цель данной работы состоит в определении коэффициента C . По физическому смыслу $C \leq 1$, и он, как бы, уменьшает эффективную концентрацию f_p пигментов в водорослях, обуславливающих поглощение света морской водой.

Как видно из (1), суммарный показатель поглощения k пропорционален произведению CF , т.е. его зависимость от концентрации F слабее, чем при обычном аддитивном сложении. Для кровеносных сосудов было показано [3], что коэффициент C уменьшается с ростом f_p как $1/f_p$ (здесь под f_p следует понимать объемную концентрацию капилляров), так что произведение Cf_p или вклад поглощения кровью в суммарный показатель поглощения ткани претерпевает «насыщение» при достаточно больших значениях f_p . Аналогичная зависимость поглощения водорослями от концентрации f_p пигментов исследовалась теоретически [11 – 15] и экспериментально [15 – 17], где также отмечено указанное «насыщение». Применительно к оптике фитопланктона этот эффект в англоязычной литературе называют “pigment packaging”. Его физическая причина вполне понятна – при больших концентрациях f_p или, что эквивалентно, при больших характерных размерах поглотителя [3, 13] свет ослабляется, в основном, его периферийными участками, а до внутренних областей он просто не доходит, так что последние не участвуют в поглощении. Отличительной особенностью данной работы являются предложенные ниже инженерные формулы для оценки эффекта «сита», позволяющие аналитически изучать влияние различных параметров водорослей на их вклад в суммарное поглощение морской воды и, в частности, свести сложные формы поглотителей к очень простой сферической (см. ниже). Обычно же для несферических поглотителей этот эффект исследуется численными методами [9], включая метод Монте Карло [10].

Методика расчета поправочного коэффициента

По аналогии с [2, 3, 9, 10, 13], форму водорослей будем моделировать в виде цилиндров длины L и диаметра D . Под L и D понимаются средние величины. Ось цилиндра ориентирована по отношению к падающему свету под углом \mathcal{G}_0 . Пренебрежем отражением и преломлением света на поверхности водоросли. В [2, 3] рассчитан поперечник поглощения S ориентированного цилиндра, а по нему и показатель поглощения элементарного объема, обусловленный только водорослями,

$$k_1 = NS = Cf_p k_p \quad (2)$$

где N – количество водорослей в единице объема воды. Обычно (без учета эффекта «сита») показатель поглощения записывают в виде $k_a = f_p \cdot k_p$, но в общем случае в формуле (1) необходимо

использовать k_1 . Если водоросли в воде распределены хаотично, так что все их ориентации равновероятны, следует выполнить усреднение коэффициента C по возможным положениям оси цилиндра в пространстве. В [2, 3] показано, что в расчетах показателя поглощения цилиндр можно заменить параллелепипедом той же длины, но с поперечным сечением $D \times a_{\text{eff}}$, где a_{eff} – сторона вдоль направления падения света. В результате были получены приведенные ниже формулы для C [2, 3].

Для случайно ориентированных поглотителей

$$C_{\text{rand}} = \frac{0.25\pi L + 0.5a_{\text{eff}} - \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{L \sin \vartheta + a_{\text{eff}} \cos \vartheta} \tau(x, \vartheta) dx}{k_p L \pi D / 4} \quad (3)$$

Здесь τ – коэффициент пропускания параллелепипеда в точке x , лежащей в плоскости, перпендикулярной направлению падения света. Внутренний интеграл по x вычисляется вдоль длины проекции параллелепипеда на указанную плоскость. Используя явный вид коэффициента пропускания [2, 3], находим

$$\int_0^{L \sin \vartheta + a_{\text{eff}} \cos \vartheta} \tau(x, \vartheta) dx = \begin{cases} \frac{\sin 2\vartheta}{k_p} [1 - \exp(-\frac{k_p L}{\cos \vartheta})] + (a_{\text{eff}} \cos \vartheta - L \sin \vartheta) \exp(-\frac{k_p L}{\cos \vartheta}) \\ \text{при } 0 \leq \vartheta \leq \arctg(a_{\text{eff}} / L), \\ \frac{\sin 2\vartheta}{k_p} [1 - \exp(-\frac{k_p a_{\text{eff}}}{\sin \vartheta})] + (L \sin \vartheta - a_{\text{eff}} \cos \vartheta) \exp(-\frac{k_p a_{\text{eff}}}{\sin \vartheta}) \\ \text{при } \arctg(a_{\text{eff}} / L) \leq \vartheta \leq \pi / 2, \end{cases} \quad (4)$$

$$a_{\text{eff}} = -\frac{1}{k_p} \ln \left[\int_0^1 \exp(-k_p D \sqrt{1-x^2}) dx \right] \quad (5)$$

Выражение (3) принимает простой вид при $L = \infty$

$$C_{\text{rand}} = \frac{1 - \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \vartheta \exp(-k_p a_{\text{eff}} / \sin \vartheta) d\vartheta}{k_p D} \quad (6)$$

Из (4) и (5) видно, что C_{rand} зависит от произведения $k_p D$, а не от каждого из сомножителей в отдельности. Таким образом, имеет место отмеченная выше эквивалентность [3, 13] размеров D и показателя k_p (или концентрации f_p) локализованных поглотителей. Аналогично (3), (4) и (6) можно получить формулы для поправочного коэффициента C_{alig} при другой крайней ситуации – полностью ориентированных поглощающих цилиндров при произвольном угле ϑ_0 между направлением падения света и осью цилиндра. При $L = \infty$ имеем

$$C_{\text{alig}} = \frac{\sin \vartheta_0 [1 - \exp(-k_p a_{\text{eff}} / \sin \vartheta_0)]}{k_p \pi D / 4} \quad (7)$$

Некоторые свойства водорослей

Для конкретного анализа поправочного коэффициента C дадим общую справку о свойствах водорослей. Известно более 30000 видов водорослей. Их размеры варьируются от долей мкм (*Coccolithoforides*) до десятков метров (*Macrocyctis*). Водоросли находятся под поверхностью воды до глубин 20 – 40 м. Самыми простыми из них – отдельные клетки (напр., диатомы); более сложные образуют сферические колонии (*Volvox*), имеют вид ленточек (*Spirogyra*) или пластинчатых ветвлений (*Fucus*). Водоросли содержат различные пигменты, поглощающие свет (например, хлорофиллы a , b и c , каратиноиды, фикобилины и др. [18]). Концентрация этих пигментов зависит от множества факторов (вида водоросли, ее возраста, условий роста). Однако их содержание тесно коррелирует с концентрацией хлорофилла a , поглощение которого является

превалирующим. По данным натурных измерений коэффициенты корреляции превышают 0.85 [18, 19]. Мониторинг хлорофилла a осуществляется различными инструментальными средствами, в т.ч. и космическими (спектрометр MODIS, установленный на платформе ADEOS-II GLI [20]). Например, ежедневно на сайте [20] публикуются данные этого прибора по концентрации хлорофилла a в западной части Тихого океана вблизи берегов Китая, Кореи, Японии и России. Как следует из [20], концентрация может варьироваться примерно от 0.01 до 60 мг/м³, хотя типичные ее значения для олиготрофных и мезотрофных вод составляют 0.09 – 0.35 мг/м³ [21]. С другой стороны, проводятся лабораторные эксперименты по исследованию поглощения света пигментами водорослей. В таблице, по данным работы [22], приведены сведения по морфологии и оптическим свойствам тех водорослей, на которых выполнено большое количество измерений. Водоросли были собраны в водах Атлантического океана вблизи берегов Испании и Португалии. Результаты таблицы пересчитаны с длины волны 675 нм [22] на $\lambda = 440$ нм в соответствии с хорошо известным спектром показателя поглощения хлорофилла a . Эти данные позволяют найти k_p как отношение средней оптической плотности к средней толщине листа водоросли. Ниже будем использовать $k_p(\lambda = 440 \text{ нм}) = 5 \text{ мм}^{-1}$ (2.5/0.5 мм).

Таблица
Экспериментальные данные [22] по морфологии и оптическим свойствам водорослей

Водоросль	Количество измерений	Оптическая плотность ($\lambda \cong 440 \text{ нм}$)	Концентрация хлорофилла a , мг/мм ²	Толщина (мм)
<i>Posidonia oceanica</i>	80	1.1 – 5	0.07 – 0.41	0.25 – 0.82
<i>Cymodocea nodosa</i>	40	1.2 – 4.3	0.086 – 0.44	0.22 – 1
<i>Zostera noltii</i>	15	1.1 – 2.7	0.096 – 0.246	0.146 – 0.46

Результаты расчетов поправочного коэффициента

Перейдем к исследованию зависимости C от оптико-геометрических параметров поглотителя. Рис. 1 иллюстрирует влияние оптического диаметра $k_p D$ на коэффициент C при разной ориентации водорослей для $L = \infty$. Из рисунка следует, что поправочные коэффициенты C_{rand} (кривая 1) и C_{alig} (2 – 4) заметно убывают с ростом оптического диаметра. Так, при $k_p D = 8$ только 10 – 20% объема водорослей эффективно участвует в поглощении света. Как отмечалось выше, физически это связано с ослаблением излучения, в основном, вблизи поверхности водоросли. При направленной ориентации водорослей с уменьшением ϑ_0 значения C падают. Это обусловлено увеличением характерного размера поглотителя вдоль светового луча при малых ϑ_0 . Видно также, что кривые 1 (хаотическая ориентация) и 3 ($\vartheta_0 = 60$ град) близки друг к другу. Таким образом, при расчете C_{rand} можно практически обойтись без интегрирования в (3), а вычислять его значения по (6) при $\vartheta_0 = 60^\circ$ (см. ниже (12)). На рис. 1 изображена также зависимость нормированной величины $a^* = a_{\text{eff}} / (0.25\pi D)$ от оптического диаметра $k_p D$ (кривая 5). Эту зависимость при $k_p D \leq 8$ можно аппроксимировать формулой

$$a_{\text{eff}} = 0.25\pi D(1 - 0.043k_p D) \quad (8)$$

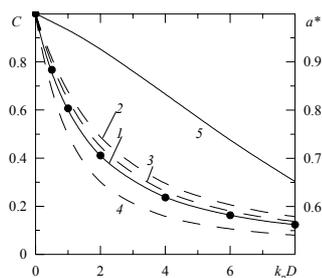


Рис.1. Зависимость поправочного коэффициента C (кривые 1 – 4) и стороны a^* (5) параллелепипеда от $k_p D$ для хаотично распределенных (1) и ориентированных цилиндрических поглотителей при $\vartheta_0 = 90$ (2), 60 (3) и 30 град (4). Точки дают значения C для эквивалентных сфер

Различия в поправочных коэффициентах C_{rand} (3), (6), рассчитанных с помощью (5) или (8), не превышают нескольких процентов. Итак, формулы (7) и (8) дают полностью аналитическую запись коэффициента C в случае цилиндров.

На рис.1 приведена также зависимость поправочного коэффициента C от $k_p D$ для сферических поглотителей (точки), которые имеют такое же, как у цилиндров, отношение объема к боковой поверхности. В этом случае диаметр сферы

$$D_s = 1.5D. \quad (9)$$

Несложно показать, что коэффициент пропускания сферического поглотителя

$$T_s = [1 - (1 + D_s k_p) \exp(-D_s k_p)] / [0.5(D_s k_p)^2] \quad (10)$$

Тогда соответствующий поправочный коэффициент

$$C_s = 1.5(1 - T_s) / (D_s k_p) \quad (11)$$

Видно, что точки практически совпадают со сплошной кривой для хаотически ориентированных цилиндров. Таким образом, формулы (9) – (11) дают очень простую аналитическую аппроксимацию поправочного коэффициента C при $L = \infty$. Для другой ситуации, когда $L < D$, цилиндры можно заменить на эквивалентные сферические поглотители того же объема [23]. Ниже будем анализировать только случай $L = \infty$.

Рис.2 иллюстрирует влияние конечной длины цилиндра на C_{rand} . Здесь приведены зависимости $C^* = C_{\text{rand}}(L) / C_{\text{rand}}(L = \infty)$ от отношения L/D . Видно, что при $L/D \geq 3 - 4$ указанный нормированный поправочный коэффициент близок к единице. Поэтому часто водоросли можно рассматривать как бесконечно длинные цилиндры, что, с учетом сказанного выше, существенно упрощает расчетные формулы. Близость кривых 1 и 3 на рис. 1 позволяет полностью избавиться от интегрирования в (6) и использовать для хаотически ориентированных цилиндров соотношение

$$C_{\text{rand}} = 2\sqrt{3} \frac{1 - \exp[-\pi k_b D (1 - 0.043 k_b D) / (2\sqrt{3})]}{\pi k_b D}. \quad (12)$$

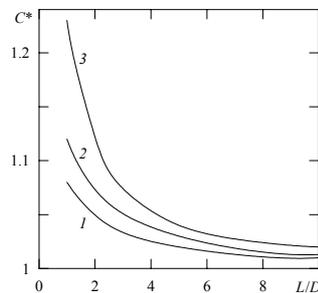


Рис.2. Зависимость нормированного поправочного коэффициента C^* от L/D для хаотично распределенных поглотителей при $k_p D = 0.5$ (кривая 1), 1 (2) и 8 (3)

Спектральные характеристики рассеяния и поглощения света морской водой

Рассмотрим, как влияет коэффициент C на спектральный показатель поглощения всего элементарного объема морской воды и характеристики, описывающие распространение света в такой среде.

На рис. 3 приведены спектры поглощения пигментов водорослей, желтого вещества и чистой воды [9], а также их смеси – морской воды в целом. Концентрация пигментов полагалась равной $F = 3 \text{ мг/м}^3$, что соответствует повышенному содержанию хлорофилла a по сравнению со средним его значением [21]. Максимум поглощения пигментов находится вблизи $\lambda = 440 \text{ нм}$. Спектральная зависимость показателя поглощения желтого вещества полагалась экспоненциально спадающей с длиной волны [24] при $k_y(390 \text{ нм})f_y = 0.2 \text{ м}^{-1}$. Из рис.3,а видно, что желтое вещество сильно ослабляет излучение в сине-фиолетовой области спектра. Чистая вода, как хорошо известно, слабо поглощает свет в сине – зеленой части спектра и относительно сильно в красной и инфракрасной областях. Она подавляет максимумы поглощения пигментов водорослей в красной области спектра (на рис.3 не показаны). Для эвтрофных вод содержание желтого вещества и хлорофилла довольно заметно коррелировано [9], так что увеличение концентрации одной компоненты обычно приводит к росту содержания другой составляющей. В отличие от этого, в олиготрофных средах указанные концентрации некоррелированы [9], и при цветении воды может

иметь место повышенное содержание хлорофилла *a*. Для этого случая на рис. 3,б представлен спектр поглощения морской воды. Данные приведены для ситуаций, когда учитывается и не учитывается локализация поглощения света в водорослях. Здесь и на всех последующих рисунках полагается, что $D = 1$ мм. Обращает внимание достаточно сильное влияние эффекта «сита» (штриховые кривые) на спектр поглощения в синей – зеленой области. Естественно, что этот эффект проявляется при достаточно больших концентрациях пигментов водорослей, когда их вклад в суммарное поглощение морской воды существенен. В диапазоне $\lambda = 420 - 450$ нм без учета эффекта «сита» ($C = 1$ в (1)) проявляется соответствующий максимум поглощения пигментов $k_p(\lambda)$. Если же в формулу (1) ввести поправочный коэффициент C по (5), то указанный максимум пропадает. Это связано с заметным уменьшением вклада K_a поглощения водорослями в суммарный показатель поглощения морской воды при учете эффекта «сита», т.к. здесь $C < 1$. Влияние концентрации F пигментов водорослей в воде на k при разных λ представлено на рис. 4. Данные получены с использованием значений показателей поглощения чистой воды и желтого вещества, приведенных на рис. 3,а. Чем больше F , тем сильнее проявляется локализация поглощения водорослями. Это, очевидно, связано с возрастанием их вклада K_a в показатель k морской воды. Естественно, что наиболее заметный эффект имеет место в максимуме поглощения пигментов при $\lambda = 440$ нм (кривая 2). Здесь показатель поглощения k воды при учете поправочного коэффициента C в (1) может уменьшиться в несколько раз по сравнению со случаем $C = 1$. Пересечение сплошных кривых 1 и 2 соответствует максимуму k , показанному на рис. 3,б. Штриховые кривые не пересекаются, т.к. в синей области спектра указанный максимум при учете эффекта «сита» пропадает, что отмечалось выше.

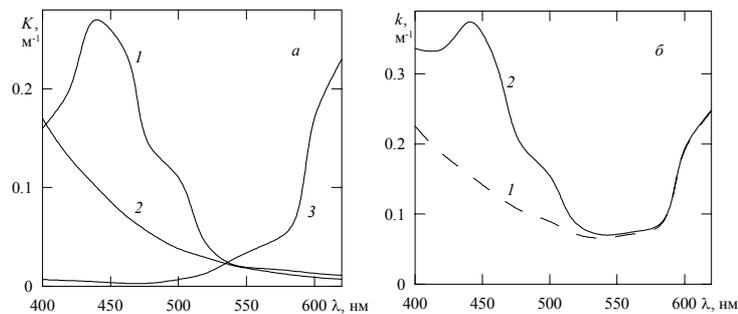


Рис.3. Спектральные зависимости (а) вклада K пигментов водорослей (кривая 1) при $F = 3$ мкг/м³, желтого вещества (2), чистой воды (3) и (б) показателя поглощения морской воды с учетом (1) и без учета эффекта «сита» (2)

Рис.5 иллюстрирует глубины проникновения света z_0 (а) в водную толщу и ее коэффициент диффузного отражения R (б) на разных длинах волн. Под z_0 понимается глубина, на которой плотность радиации уменьшается в $e = 2.7$ раз по сравнению с плотностью у поверхности. Данные рассчитаны для спектров поглощения элементарного объема, представленных на рис. 3,б, и при десятикратном уменьшении концентрации F пигментов. В малоугловом приближении [5]

$$z_0 = 1/(\sigma\delta + k). \quad (13)$$

Здесь σ – показатель рассеяния элементарного объема воды, а δ – доля света, рассеянная в обратную полусферу при направленном облучении.

Коэффициент диффузного отражения R вычислялся в приближении квазиоднократного рассеяния [25]. Оно включает малоугловое распространение света до точки рассеяния, однократное рассеяние в направлении «назад» и снова малоугловое распространение в обратном направлении. В этом приближении при освещении поверхности воды по нормали коэффициент яркости воды имеет вид [5, 25]

$$r(\mu) = \frac{\Lambda\delta}{2(\mu + 1)[1 - \Lambda(1 - \delta)]}, \quad (14)$$

где $\mu = \cos\theta$, θ – полярный угол выходящего излучения, $\Lambda = \sigma/(\sigma + k)$ – вероятность выживания фотона. В (14) индикатриса в направлении «назад» полагается диффузной и равной 2δ . Коэффициент отражения находим как интеграл

$$R = 2 \int_0^1 r(\mu) \mu d\mu \approx \frac{0.35\sigma\delta}{k + \sigma\delta}. \quad (15)$$

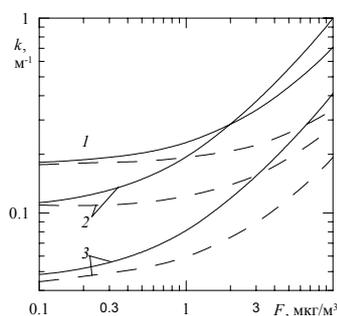


Рис.4. Зависимость показателя поглощения морской воды от концентрации F пигментов водорослей с учетом (штриховые кривые) и без учета эффекта «сита» (сплошные), $\lambda = 400$ (1), 440 (2) и 500 нм (3)

Отметим, что формула (15) дает результаты, близкие по порядку величины к соотношению [4]

$$R = \frac{0.5\sigma\delta}{k}, \quad (16)$$

полученному в двухпоточковом приближении, пренебрегая $\sigma\delta$ по сравнению с k .

Из рис. 5 видно, что эффект «сита» проявляется в видимой области в широком интервале значений F . В красном участке спектра его влияние подавляется высоким поглощением чистой воды. Рассматриваемый эффект приводит к увеличению глубины проникновения света в толщу воды и возрастанию ее коэффициента отражения R . Очевидно, что влияние локализованного поглощения тем сильнее, чем больше F .

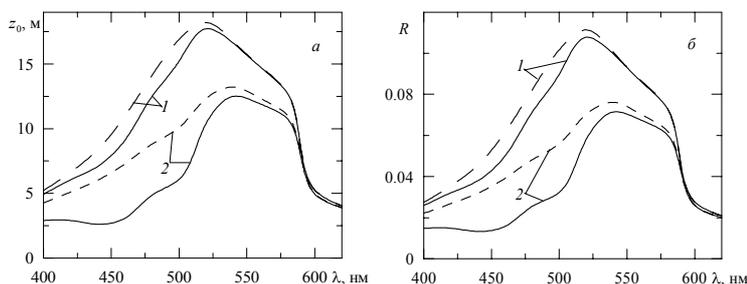


Рис.5. Спектры глубины проникновения света (а) и коэффициента диффузного отражения морской воды при освещении по нормали к поверхности (б) с учетом (штриховые кривые) и без учета эффекта сита (сплошные) при $F = 0.3$ мкг/м³ (1) и 3 мкг/м³ (2), $\sigma = 0.5$ м⁻¹, $\delta = 0.02$

Заключение

В работе аналитически проанализирован эффект «сита» в морской воде, содержащей водоросли. Показано, что его проявления зависят от концентрации пигментов (в основном, хлорофилла a) в единице объема среды и типичных размеров поглотителей. Это открывает принципиальную возможность решения обратной задачи по определению указанных концентрации и размеров с использованием характеристик рассеянного света. В заключение следует отметить, что в природе эффект «сита» может проявляться не только в изменении показателя поглощения, но и характеристик рассеяния – показателя и индикатрисы рассеяния. Однако данные вопросы требуют дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору №Ф07К-047 и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины.

Литература

1. Ю.В. Владимиров, А.Я. Потапенко Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высшая школа, 1989. 202 с.

2. V.V. Barun, A.P. Ivanov Effect of localized absorption by cylindrical blood vessels on optical characteristics of biological tissue // Proc. 7th Conf. Electromagnetic and Light Scattering by Nonspherical Particles. Ed. Wriedt T. Bremen: Universitat Bremen, 2003. P. 41 – 44.
3. В.В. Барун, А.П. Иванов Оценка вклада локализованного поглощения света кровеносными сосудами в оптические свойства биологической ткани // Опт. спектр. 2004. Т. 96. №6. С. 1019 – 1024.
4. А.П. Иванов Физические основы гидрооптики. Минск: Наука и техника, 1975. 504 с.
5. Э.П. Зеге, А.П. Иванов, И.Л. Кацев Перенос изображения в рассеивающей среде. Минск: Наука и техника, 1975. 327 с.
6. А.П. Иванов Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1975. 592 с.
7. О.В. Копелевич Малопараметрическая модель оптических свойств морской воды // Оптика океана. Ред. Монин А. С. М.: Наука, 1983. Т.1. С. 208 – 234.
8. О.В. Копелевич, К.С. Шифрин Современные представления об оптических свойствах морской воды // Оптика океана и атмосферы. М.: Наука, 1981. С. 4 – 55.
9. W. Verkruyse, G.W. Lucassen, J.F. de Boer et al. Modelling light distributions of homogeneous versus discrete absorbers in light irradiated turbid media // Phys. Med. Biol. 1997. V. 42. P. 51 – 65.
10. A. Talsma, B. Chance, R. Graaf Corrections for inhomogeneities in biological tissue caused by blood vessels // JOSA A. 2001. V. 18. No. 4. P. 932 – 939.
11. L.N.M. Duysens The flattening of the absorption spectrum of suspensions, as compared to that of solutions // Biochim. Biophys. Acta. 1956. V. 19. P. 1 – 12.
12. J.T.O. Kirk A theoretical analysis of the contribution of algal cells to the attenuation of light within natural waters. II. Spherical cells // New Phytol. 1975. V. 75. P. 21 – 36.
13. J.T.O. Kirk A theoretical analysis of the contribution of algal cells to the attenuation of light within natural waters. III. Cylindrical and spheroidal cells // New Phytol. 1976. V. 77. P. 341 – 358.
14. A. Morel, A. Bricaud Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton // Deep-Sea Res. 1981. V. 28. P. 1375 – 1393.
15. A. Morel, A. Bricaud Inherent optical properties of algal cells including picoplankton: theoretical and experimental results // Can. Bull. Fish Aquat. Sci. 1986. V. 214. P.521 – 529.
16. S. Enriquez Light absorption efficiency and the package effect in the leaves of seagrass *Thalassia testudinum* // Marine Ecology Progress Series. 2005. V. 289. P. 141 – 150.
17. H. Naardt, H. Maske Specific *in vivo* absorption coefficient of chlorophyll *a* at 675 nm // Limnol. Oceanogr. 1987. V. 32. P. 608 – 619.
18. О.И. Кобленц-Мишке, М.А. Семенова Пигменты фитопланктона мезотрофных и эвтрофных районов тропической Пацифики // Тр. Ин-та океанологии. 1975. Т. 102. С. 131 – 139.
19. О.Д. Бекасова, А.М. Цветкова, В.Б. Евстигнеев Об изменениях пигментной системы океанического фитопланктона // Гидрофизические и оптические исследования в Атлантическом и Тихом океанах. Ред. Бреховских Л. М., Шифрин К.С. М.: Наука, 1975. С. 235 – 242.
20. http://www.nowpar3.go.jp/jsw//eng/callender/sstdata_p02.html.
21. О.И. Кобленц-Мишке, В.И. Ведерников Первичная продукция // Биология океана. М.: Наука. 1977. Т. 2. С. 183 – 209.
22. S. Enriquez, S. Agusti, S.M. Duarte Light absorption by seagrass *Posidonia oceanica* leaves // Marine Ecology Progress Series. 1992. V. 86. P. 201 – 204.
23. V.V. Barun, A.P. Ivanov Effect of hemoglobin localization in erythrocytes on optical absorption by human blood // Proc. 10th Conf. Electromagnetic and Light scattering by Nonspherical Particles. Ed. Videen G., Mishchenko M., et al. Bodrum, Turkey: ICHMT, 2007. P. 5 – 8.
24. Н.Г. Ерлов Оптика моря. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 247 с.
25. I.L. Katsev, E.P. Zege, A.S. Prikhach, I.N. Polonsky Efficient technique to determine backscattered light power for various atmospheric and oceanic sounding and imaging systems // JOSA A. 1997. V. 14. No. 6. P. 1338 – 1346.

Фотостарение

Г.Ф. Пронченкова, С.А. Шишова

Саратовский государственный медицинский университет

Неизбежность биологического старения запрограммирована генетически: с момента рождения или даже до него начинают свой ход наши «биологические часы»). Разработаны многочисленные теории, трактующие механизмы биологического (иначе — хронологического) старения, которые, скорее всего, взаимно дополняют друг друга. Хотя о том, как именно стареет каждый орган и ткань, мы знаем немного. Лишь кожа, которая всегда на виду, предоставляет нам уникальный шанс воочию наблюдать за процессом и последствиями старения органа (рис. 1 - 3).

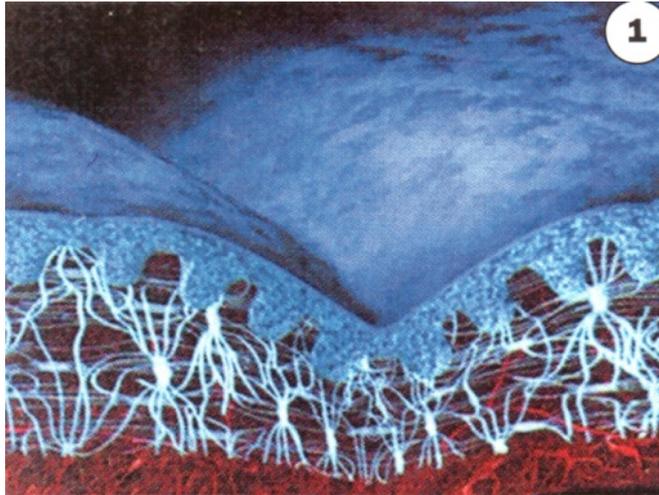


Рис.1 Хронологическое старение - следствие генетически запрограммированных изменений

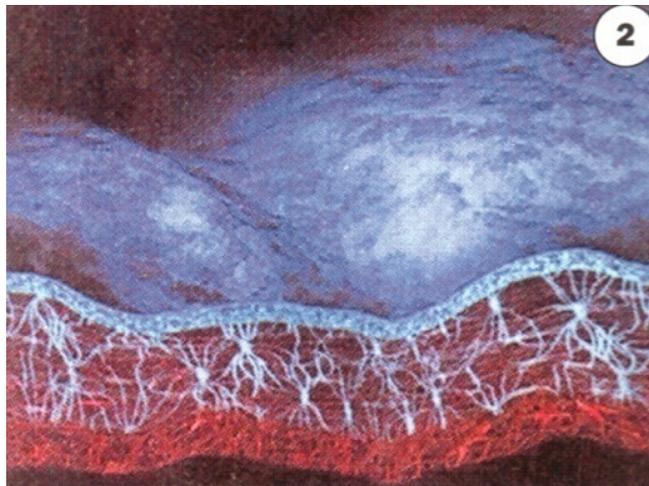


Рис.2 Старение, вызванное солнечным облучением

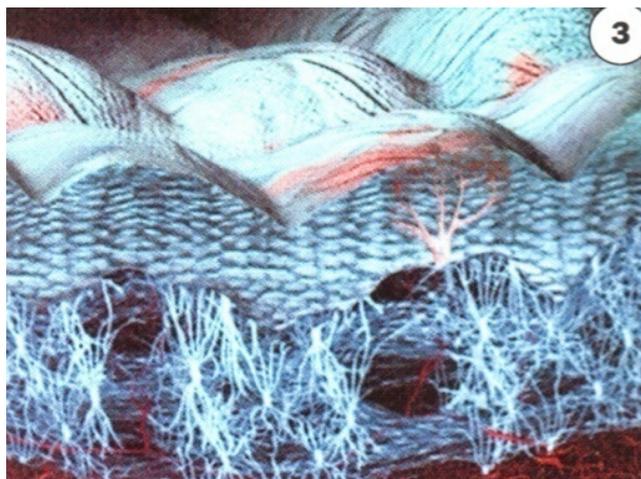


Рис.3 Миостарение, вызванное естественными повторяющимися движениями лица

Кератиноциты, меланоциты и фибробласты с течением лет теряют свою способность к размножению и восстановлению. Это относится к каждому из нас. Выражаясь более конкретно, радиус действия сигналов, посылаемых клетками кожи, сокращается, или же эти сигналы воспринимаются все хуже. Производство фибробластами основного вещества сокращается, приводит к ухудшению прикрепления коллагена и к сокращению синтеза эластина. Фибробласт также стареет и теряет свои способности к синтезу. Сцепление клеток ухудшается. В результате

всех этих негативных процессов происходит потеря тонуса, замедление процесса рубцевания, а также нарушение восстановительных процессов, что приводит к появлению роговых утолщений на коже или неэстетичных пятен, а в некоторых случаях даже к образованию доброкачественных или злокачественных опухолей.

Внешнее старение связано с различными факторами окружающей среды, такими как ветер, дождь или загрязнение атмосферы, и, в первую очередь, вызвано действием солнечного излучения. Как известно, ультрафиолетовое излучение оказывает агрессивное воздействие на клетки, способствуя образованию свободных радикалов, о которых сейчас так много говорят. Несмотря на то, что наши клетки обладают защитными механизмами — антиоксидантными ферментами (супероксиддисмутаза, каталаза, глутатионпероксидаза), чрезмерное образование свободных радикалов приводит к клеточным изменениям, которые могут иметь необратимый характер.

Кроме того, эти защитные механизмы по мере старения организма становятся менее эффективными, поэтому клетки эпидермиса, дермы и межклеточное вещество все более подвергаются различным агрессивным воздействиям. Происходит сокращение производства протеогликанов, а также волокон коллагена и эластина. Кожа теряет свой тонус и эластичность. Дефицит межклеточного связующего вещества (атакованного свободными радикалами) вызывает, в свою очередь, постепенную потерю влаги. Кожа становится неровной, «пергаментной», шелушащейся

Фотостарение (ФС, солнечная геродермия) — это целый комплекс биологических процессов, охватывающих различные слои кожи с максимальным повреждением дермального слоя. Субстраты ФС кожи закладываются в самом молодом возрасте. Большие или маленькие — все дозы полученного в течение жизни УФ-облучения суммируются (так называемый кумулятивный эффект). Клинические проявления могут возникнуть в любом возрасте и зависят от полученной суммарной дозы облучения.

Основной «виновник» фотостарения — УФ-излучение. Источником его может быть солнце, а может специальная лампа в солярии или кабинете светотерапии. Эффект воздействия зависит от двух факторов: длины волны и дозы. Причем разовая доза определяет немедленный эффект (в том числе ожоги, фотодерматозы), суммарная доза — кумулятивный (морщины, патологическая пигментация, кератоз, эластоз, неопластические процессы).

Менее 10% УФВ-лучей проникает на глубину дермального слоя кожи, большая часть задерживается в эпидермисе, воздействуя на кератиноциты, усиливая меланогенез. Активизация меланогенеза происходит двумя путями: во-первых, за счет увеличения числа активных меланоцитов (при сохранении их общего числа), а во-вторых, за счет активизации синтеза меланинов. Это постепенные процессы, поэтому и загар под действием УФВ-лучей возникает не сразу. УФА-лучи вызывают менее выраженный, но немедленный загар, ускоряя конечные окислительные стадии меланогенеза. 20-30% УФА-лучей проникают глубоко в дерму, провоцируя развитие солнечного эластоза, обуславливающего многие клинические проявления фотостарения. Считается, что именно УФА-лучи обуславливают фотоиндуцированный канцерогенез.

УФС-лучи задерживаются озоновым слоем атмосферы и до сих пор не принимались во внимание при рассмотрении вопросов ФС. Есть мнение, что инфракрасное излучение потенцирует действие УФВ-лучей. Определенную роль играет и излучение видимого диапазона.

Рассматривая молекулярные механизмы ФС, сегодня говорят о том, что избыточное УФ-облучение является причиной работы клеток кожи в условиях окислительного стресса, в силу чего и возникают нарушения в структуре клеточных мембран, генетическом аппарате клеток, компонентах межклеточного матрикса. В итоге нарушаются регуляторные механизмы роста и дифференциации клеток, изменяется их синтетическая активность. Появляются клетки с признаками атипии, создаются условия для неопластических процессов. Перекисное окисление липидов клеточных мембран и интенсификация выработки медиаторов воспаления под действием УФ-облучения способствуют возникновению фотоиндуцированного воспаления, которое, в свою очередь, является причиной повреждения тканей.

Морфологические изменения при ФС затрагивают все слои кожи и существенно отличаются от таковых при биологическом старении. Структурные изменения, такие, как, например, толщина эпидермиса, могут быть неравномерными: области атрофии сменяются участками гиперплазии. Гиперплазия возникает, как компенсаторный ответ на УФ повреждение, а атрофия может быть отражением угнетением деления клеток базального слоя. Стимуляция меланоцитов обуславливает появление очагов пигментации, которые могут соседствовать с менее пигментированными

участками кожи, где меланоциты угнетены или нарушены механизмы транспорта меланосом в соседние кератиоциты. И все это проявления возникшей дисрегуляции в условиях окислительного процесса.

Литература

1. A.V. Benedetto The environment and the skin ageing // Clin Dermatol 1998; 16(1):129-139.
2. G.J. Yaar, S. Kang, J. Varani et al. Mechanisms of photoageing and chronological skin ageing // Arch Dermatol 2002;103(11):1462-1470.
3. А.А. Марголина, Е.И. Эрнандес, Ж-М. Сеньоре Клеточная терапия в косметологии. М.,1999;168.
4. M. Garmyn, H. Degreef, B.A. Gilchrist The effect of acute and chronic photodamage on gene expression in human keratinocytes. Dermatology 1995;190(4):305-308.
5. S.T. Nedorost, W.F. Bergfeld, R. Valenzuela, J. Guitart, M.G. Fleming Cell cycle analysis by flow cytometry of non-exposed, sun-exposed, and tretinoin-treated skin // J Cutan Pathol 1992;19(5):371-375.
6. Б. Хертель Молекулярные и клеточные механизмы естественного старения и фотостарения (стрессорные факторы, защитные механизмы) // Косметика и медицина 2000;4:5-17.
7. А. Тедеско УФ-излучение и кожа: фотостарение, канцерогенез, иммуносупрессия // Косметика и медицина 1998;2:27-32.
8. J. Krutmann The role of UVA rays in skin ageing // Europ jJ of Dermatology 2001;11(2):170-171.
9. Ф. Болдырев, В. Мальцева Окислительный стресс и старение организма // Косметика и медицина 2002; 4:15-25.

ОПТИКА РАССЕЙВАЮЩИХ СРЕД

A heuristic method to describe co-localized scattering and absorbing perturbations in optically diffusive media beyond born approximation

Angelo Sassaroli^a, Fabrizio Martelli^b, and Sergio Fantini^a

^aDepartment of Biomedical Engineering, Tufts University,
4 Colby Street, Medford, MA 02155

^bDipartimento di Fisica dell'Universita degli Studi di Firenze, Via G. Sansone 1, 50019 Sesto Fiorentino,
Firenze, Italy.

Contact information: angelo.sassaroli@tufts.edu

In this work we propose a heuristic approach to perturbation theory of the diffusion equation in order to study the effect of either absorbing defects or co-localized absorbing and scattering defects beyond first order theory. The proposed method has good potential even when the defect is embedded in heterogeneous background, as it shown in the layered geometry.

Introduction

In near infrared spectroscopy (NIRS) and diffuse optical tomography (DOT), one of the main challenges remains the modeling of photon migration in biological tissues. The mapping of the optical properties, namely the absorption coefficient μ_a , and the reduced scattering coefficient, μ_s' , is a well known ill posed inverse problem [1]. Inverse models need to rely on accurate and possibly fast forward problem solvers of photon migration. Common methods used to study photon migration in biological tissue are based on analytical models of the diffusion equations (DE) [2], perturbation theory of DE [3-5], numerical solutions of DE [6-8] and of the radiative transfer equation (RTE) [9]. Among the numerical solution of DE or RTE, finite element and finite difference methods have been largely used to deal with complex geometries, however these methods are usually time consuming, especially for 3D calculations. For these reasons other approaches to photon migration, have been proposed in the literature. Perturbation theory of the DE has been used to describe the effect of absorbing and scattering defects in otherwise homogeneous background media having regular boundaries (e.g. slab, semi-infinite geometries). In this study we show the potential of a newly proposed approach to perturbation theory [4], even when the background medium is not homogeneous. More precisely the proposed method is able to reduce a higher order perturbation problem to a first order problem. We also show how the method of Pade' approximants can be used to extend the results of fourth order perturbation theory used in this work. The results of the theory are presented and compared with Monte Carlo (MC) simulations in the layered geometry for continuous wave (CW) light sources.

Methods

In a previous work [4], we proposed an approach to perturbation theory of DE based on the moments of the generalized temporal point spread function (GTPSF). Let's consider a defect embedded in a diffusive medium having arbitrary geometry and arbitrary distribution of μ_s' , but uniform absorption coefficient μ_a . In this medium we consider a point like source and detector located at its boundary. When the absorption contrast between defect and background is $\Delta\mu_a$, the perturbation of the detected light intensity is given by the formula:

$$\frac{\Delta I(\Delta\mu_a)}{I_0} \approx -\langle l_i \rangle \Delta\mu_a + \frac{1}{2!} \langle l_i^2 \rangle \Delta\mu_a^2 - \frac{1}{3!} \langle l_i^3 \rangle \Delta\mu_a^3 + \frac{1}{4!} \langle l_i^4 \rangle \Delta\mu_a^4 \quad (1)$$

In Eq.(1) $\Delta I(\Delta\mu_a) = I(\Delta\mu_a) - I_0$, where $I(\Delta\mu_a)$ and I_0 are the detected intensities when the absorption contrast is $\Delta\mu_a$ and 0, respectively. Given the unknown distribution of path lengths of detected photons inside the defect, $\langle l_i^n \rangle$ is the path length moment of order "n" calculated in the initial state of the medium ($\Delta\mu_a=0$). In our work [4], we proposed a heuristic formula for the calculation of $\langle l_i^n \rangle$:

$$\langle l_i^n \rangle \approx c_{n-1} \langle l_i \rangle \left(\int_{V_i} \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \right)^{n-1}, \quad n > 1 \quad (2)$$

where $\langle l_i \rangle$ is the mean path length and $\phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i)$ is the fluence rate of the initial medium (before the perturbation occurs) when a source point is located at the center of the defect. The integral is carried out in the volume V_i of the defect. C_{n-1} are some unit less quasi-constants which are independent on the geometry of the medium and which in our previous study were found as: $c_1=1.53$, $c_2=3.4$, $c_3=10$. For typical locations and sizes of the defect of interest in DOT and NIRS we found that in Eq. (2) we can use the fluence rate of infinite medium geometry for the calculation of the integral [4]. One important observation about Eq. (2) is that while the mean path length depends mainly on the global distribution of the optical properties between the source-detector pair, the integral depends on the local optical properties at the site of the defect. Therefore we propose to use Eq. (2) also for the case of heterogeneous background media with the same values of the parameters c_{n-1} and with the fluence rate of the infinite medium geometry having the optical properties of the local background where the defect is embedded. Once the higher order moment are calculated, we can use the method of Pade' Approximants [10], to extend the convergence of Maclaurin expansion (Eq. (1)) for larger values of the absorption contrast $\Delta\mu_a$, which in this case represents the difference between the absorption of the defect and the local background where the defect is located. A typical case of heterogeneous background medium used in DOT and NIRS is the layered medium, as shown in Fig. (1).

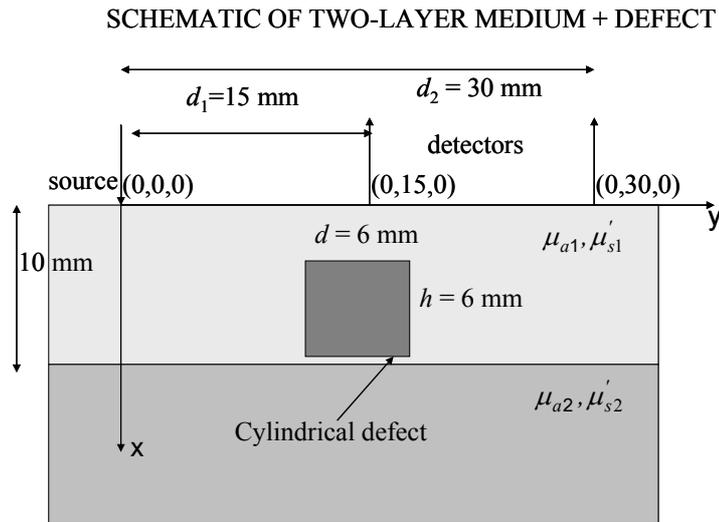


Fig.1 Schematic of the two-layer medium with a cylindrical defect embedded in the first layer.

In this layered medium we studied the effect on detected intensity of a cylindrical defect located in either layer. We used MC simulation to calculate $\langle l_i \rangle$ in the region occupied by the defect when the absorption contrast $\Delta\mu_a = 0$; afterwards Eq. (2) was used to calculate higher order moments. In a recent work [11] we showed the performance of this method for a wide range of absorbing perturbation. We can summarize these results by saying that fourth order theory is correct to within about 10% for contrast $d\Delta\mu_a$ (where d is the diameter of the cylinder) in the range (0.4, 0.8). By using the method of Pade' Approximants we can extend the accuracy of the calculations for a range of absorption contrasts which is double than that of fourth order theory. Here we propose to study a co-localized absorbing and scattering perturbation by using an empirical method which was verified for a range of sizes and locations of the defect and background properties of the layered medium of interests in DOT and NIRS. At the heart of this method lies the observation that a scattering perturbation does not change the value of mean path length $\langle l_i \rangle$ for more than a few percent. In other words if we vary the scattering of the defect in a wide range ($0.05 \text{ mm}^{-1} < \mu_s' < 2.5 \text{ mm}^{-1}$) the value of mean path length inside the defect is rather stable to within 10%. However the scattering properties of the defect will heavily affect the values of higher order moments. We propose to calculate the higher order moments for the initial state of the medium (which includes a scattering

perturbation at the site of the defect) by using Eq. (2) for two sets of values of the optical properties: a) the optical properties of the layer where the defect is located; b) the optical properties of the defect in the initial state (therefore only μ_s' will be different from a)). Once we calculate the two sets of values of $\langle I_i^n \rangle$ we propose to use the average value for the calculation of the perturbation as the function of the absorption contrast. In the same way the method of Pade' Approximants is used for the same two sets of values of the higher order moments and afterwards the average value is considered. It is very important to underline that the method works only for a co-localized absorbing and scattering perturbation and nothing can be said about a mere scattering perturbation.

Results

An example of the results obtained is shown in Fig. (2). MC results are considered here as the “gold standard”. We can see a clear improvement of subsequent orders of perturbation theory with respect to first order theory. In particular the accuracy of fourth order theory is within 2% for a range of absorption contrast up to $\Delta\mu_a < 0.1 \text{ mm}^{-1}$. However if we consider wider range of the absorption contrast up to $\Delta\mu_a < 0.2 \text{ mm}^{-1}$, the best overall agreement is obtained with the method of Pade' Approximants (discrepancy with MC results to within 10%).

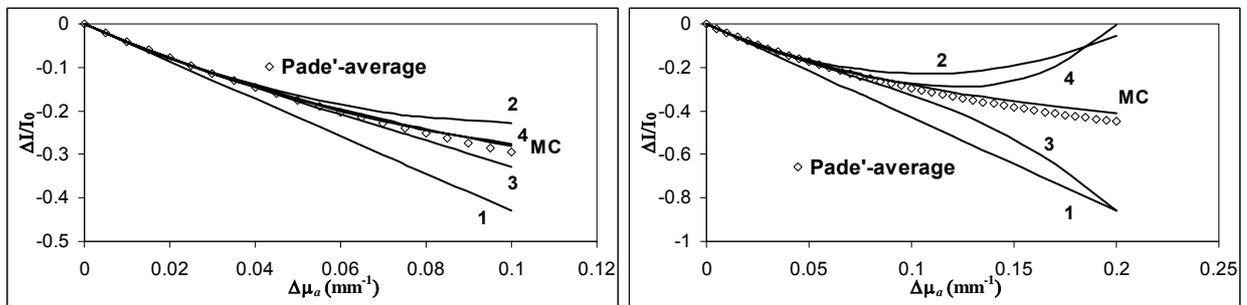


Fig. 2 The change of relative intensity is plotted against the absorption contrast for the case of a layered medium having the first layer of thickness 10 mm and the second layer infinitely extended. The optical properties of the medium are: $\mu_{a1} = 0.01 \text{ mm}^{-1}$, $\mu_{s1}' = 0.5 \text{ mm}^{-1}$, $\mu_{a2} = 0.015 \text{ mm}^{-1}$, $\mu_{s2}' = 1 \text{ mm}^{-1}$ for the first and second layer, respectively. A cylindrical defect having diameter and height of 6 mm is located with the center at $(x, y, z) = (6.5, 8, 0) \text{ mm}$ (Fig. 1). The reduced scattering coefficient of the cylindrical defect is $\mu_{sc}' = 0.1 \text{ mm}^{-1}$. The different orders of perturbation theory are plotted together with the Pade approximants and MC curves. In the right panel the same results of the left panel are shown in an extended scale. The source-detector distance is 15 mm.

Conclusions

In this work we have shown the potential of an empirical approach to perturbation theory for studying co-localized absorbing and scattering defects. The proposed method works by reducing a higher order perturbation problem to a first order problem and therefore is not computationally time consuming as other approaches to perturbation theory, based on iterations of first order calculations. We presented CW results, but we are also studying the possibility to apply this method in frequency and time domains.

Acknowledgments:

This research is supported by NSF Award IIS-0713506, NIH R21-DA021817, NIH CA95885.

References

1. S. R. Arridge, “Optical tomography in medical imaging,” *Inverse Problems* **15**, R41-R93 (1999).
2. S. R. Arridge, M. Cope, and D. T. Delpy, “The theoretical basis for the determination of optical pathlength in tissue: temporal and frequency analysis,” *Phys. Med. Biol.* **37**, 1531-1560 (1992).
3. D. A. Boas, “A fundamental limitation of linearized algorithms for diffuse optical tomography,” *Opt. Exp.* **1**, 404-413 (1997).
4. A. Sassaroli, F. Martelli, and S. Fantini, “Perturbation theory for the diffusion equation by use of the moments of the generalized temporal point-spread function: I. Theory,” *J. Opt. Soc. Am. A* **23**, 2105-2118 (2006).
5. D. Grosenick, A. Kummrow, R. Macdonald, P. M. Schlag, and H. Rinneberg, “Evaluation of higher-order time domain perturbation theory of photon diffusion on breast-equivalent phantoms and optical mammograms,” *Phys. Rev. E* **76**, 061908 1-18 (2007).

6. S. R. Arridge, M. Schweiger, M. Hiraoka, D.T. Delpy, "A Finite Element approach to modelling photon transport in tissue," *Med. Phys.* **20**, 299-309 (1993).
7. H. Jiang, K. D. Paulsen, U. L. Osterberg, B. W. Pogue, and M. S. Patterson, "Optical image reconstruction using frequency-domain data: simulations and experiments," *J. Opt. Soc. Am.* **13**, 253-266 (1996).
8. R. L. Barbour, H. L. Graber, Y. Pei, S. Zhong, C. H. Schmitz, "Optical tomographic imaging of dynamic features of dense-scattering media," *J. Opt. Soc. Am.* **18**, 3018-3036 (2001).
9. K. Ren, G. S. Abdoulaev, G. Bal, and A. H. Hielscher, "Algorithm for solving the equation of radiative transfer in the frequency domain," *Opt. Lett.* **29** 578-580 (2004).
10. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, "Numerical Recipes," II ed., Cambridge University Press, 1992.
11. A. Sassaroli, F. Martelli, S. Fantini, "Higher order perturbation theory for the diffusion equation in heterogeneous media: application to layered and slab geometries," submitted to *Appl. Opt.* Sept. 2008.

Об особенностях рассеяния лазерного излучения слоями композитов «жидкий кристалл – диспергирующий полимер»

Д.А. Зимняков, А.В. Садовой, М.А. Виленский, А. Кудряшова
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Введение

Спектральный или корреляционный анализ флуктуаций интенсивности лазерного излучения, рассеянного нестационарными случайно-неоднородными средами, является одним из наиболее эффективных и широко применяемых методов исследования динамики ансамбля частиц, формирующих зондируемую среду, на мезоскопическом уровне (т.е. для пространственных масштабов, сопоставимых с длиной волны зондирующего излучения). Начиная с семидесятых годов прошлого века, метод спектроскопии оптического смещения, или корреляционной спектроскопии, является достаточно рутинной процедурой анализа распределений по размеру микронных и субмикронных твердых частиц и капель в различных взвешах, суспензиях и эмульсиях, повсеместно используемой в лабораторной практике [1]. Статистический и корреляционный анализ спекл-модулированных изображений поверхности биотканей, зондируемых лазерным излучением, является основой диагностического подхода, применяемого в лабораторных и клинических условиях для мониторинга процесса микроциркуляции крови в поверхностных слоях различных тканей и органов [2-5]. В качестве примера использования эффекта динамического рассеяния света для исследования мезоскопической динамики рассеивающих центров в биологических тканях также могут быть приведены результаты спекл-корреляционного анализа процесса термически индуцированной структурной модификации хрящевой ткани в результате нагрева ИК лазерным излучением [6-8].

Как правило, одной из основных характеристик, получаемых в результате обработки детектируемого оптического сигнала, является время корреляции τ_c флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения, в свою очередь определяемое характерным временем τ_λ смещения рассеивающих центров в зондируемой среде на расстояние порядка длины волны лазерного излучения. Кроме того, взаимосвязь между τ_c и τ_λ контролируется условиями распространения лазерного света в среде (в частности, средней кратностью рассеяния зондирующего излучения). В режиме многократного рассеяния, когда в детектируемом оптическом сигнале существенно преобладают диффузно рассеянные составляющие зондирующего излучения, $\tau_c \ll \tau_\lambda$ ($\tau_c \propto \tau_\lambda / \langle n \rangle$, где $\langle n \rangle$ - среднее число актов рассеяния зондирующего излучения в среде). Исходя из адекватной модели рассеяния света в зондируемой среде, можно определить $\langle n \rangle$ по известным оптическим характеристикам среды для заданных условий зондирования и детектирования рассеянного излучения и по найденному в результате корреляционного анализа значению τ_c получить значение τ_λ , характеризующее динамику рассеивающих центров в среде. В частности, в случае диффузионного режима движения рассеивателей (например, когда динамическое рассеяние происходит на броуновских частицах в суспензии), коэффициент трансляционной диффузии частиц связан с τ_λ как $D \propto 1/k^2 \tau_\lambda$, где k - волновое число зондирующего излучения в среде [1]. При движении эритроцитов по сети

микрокапилляров в поверхностных слоях биотканей характерное значение подвижности эритроцитов может быть определено как $\bar{v} \approx \lambda/\tau_\lambda$ [2].

В данной работе исследуются особенности рассеяния лазерного излучения слоями синтезируемых композитных материалов на основе смесей «нематический жидкий кристалл ЖК-807 – фотополимер NOA65» в процессе индуцированной ультрафиолетовым излучением полимеризации NOA65. В данном случае при полимеризации в полимерной матрице по механизму разделения фаз происходит формирование случайного ансамбля ЖК доменов. Интерес к подобным материалам в настоящее время обусловлен потенциальными возможностями создания новых типов электрически управляемых оптических устройств со стохастической фазовой модуляцией света (аттенуаторов, случайных фазовых экранов с регулируемой глубиной модуляции фазы и др.). Характерной особенностью динамического рассеяния света подобными структурами в процессе их синтеза является то, что фазовая модуляция рассеянных составляющих лазерного излучения главным образом обусловлена не смещением рассеивающих центров в процессе регистрации детектируемого оптического сигнала, а изменением амплитуды рассеяния для рассеивающих центров в результате их роста в процессе разделения фаз. Данное обстоятельство, существенным образом отличающее композиты «диспергированные в полимере жидкие кристаллы» (ДПЖК) от большинства нестационарных сред, исследуемых с использованием метода корреляционной спектроскопии рассеянного излучения, обусловлено высокими значениями вязкости полимеризующейся матрицы, что приводит к чрезвычайно малым значениям эффективного коэффициента диффузии ЖК доменов в полимере.

Методика проведения эксперимента и экспериментальные результаты

В ходе эксперимента исследовались зависимости интенсивности лазерного излучения, рассеянного слоем синтезируемого ДПЖК композита под большими углами по отношению к направлению распространения зондирующего пучка, от времени. Эксперимент проводился для двух значений угла рассеяния θ : $\theta \approx 180^\circ$ (детектирование обратно рассеянного излучения) и $\theta \approx 150^\circ$. Выбор больших значений угла рассеяния в нашем случае обусловлен высокой чувствительностью характеристик обратно рассеянного излучения к вариациям значений волнового параметра рассеивателей для неупорядоченных слоев диэлектрических частиц с характерными размерами, существенно превышающими длину волны зондирующего излучения [9]. В первом случае использовался лабораторный образец спекл-коррелометра полного поля с волоконно-оптическими трактами доставки зондирующего лазерного излучения к образцу и рассеянного излучения к детектору, разработанный для медико-биологических применений (рис. 1, а). В качестве источника зондирующего излучения использован одномодовый гелий-неоновый лазер ГН-5П; волоконно-оптический узел доставки излучения изготовлен на основе медицинской эндоскопической системы типа ХОБ-ВО-1. Поскольку эндоскоп ХОБ-ВО-1 изготовлен на основе волоконно-оптических жгутов, используемых для подсветки зондируемого участка и передачи изображения к окулярной части эндоскопа, то в процессе передачи зондирующего излучения к образцу и приема рассеянного света имеет место стохастическая фазовая модуляция излучения, приводящая к дополнительной спекл-модуляции детектируемого оптического сигнала. Следует отметить, что для используемых условий проведения эксперимента подобная модуляция является стационарной и не оказывает существенного влияния на флуктуации оптического сигнала, обусловленные динамическим рассеянием в слое синтезируемого ДПЖК композита. В качестве детектора излучения использована монохромная КМОП камера типа Basler-602f (Германия) без объектива. Применение КМОП камеры позволило осуществлять регистрацию динамических спеклов с существенно более высокими значениями кадровой частоты по сравнению с ПЗС камерами, что обусловлено возможностью произвольной выборки группы пикселей из всего изображения на стадии считывания каждого кадра.

Схема установки для регистрации излучения, рассеянного слоем синтезируемого композита под углом $\theta \approx 150^\circ$, приведена на рисунке 1, б. Образец освещался коллимированным пучком лазерного излучения (источник – гелий-неоновый лазер ГН-5П); регистрация спекл-модулированного рассеянного излучения осуществлялась камерой Basler-602f, расположенной на расстоянии 300 мм от образца. Использование коллимирующих диафрагм в комбинации с блендой, а также относительно небольшая площадь поверхности освещаемой зоны существенно ограничивало интервал углов рассеяния для излучения, детектируемого камерой.

В качестве исследуемых образцов использованы тонкие слои (толщиной 40 мкм) исходного материала для синтеза ДПЖК композитов (смеси нематического жидкого кристалла ЖК-807 (НИОПИК, Россия) и фотополимера NOA65 (Norland Products Inc., USA) в различных объемных соотношениях) на кварцевых подложках. Облучение исходной смеси УФ излучением осуществлялось через кварцевую подложку; в процессе облучения в объеме слоя в результате разделения фаз при полимеризации NOA65 происходило образование и развитие ансамбля ЖК доменов в полимерной матрице. Структурные характеристики ансамбля (статистические моменты распределения доменов по размеру и их концентрация) определялись как отношением объемных долей ЖК и фотополимера в исходной смеси, так и условиями облучения (плотностью мощности УФ излучения в зоне воздействия и длительностью облучения).

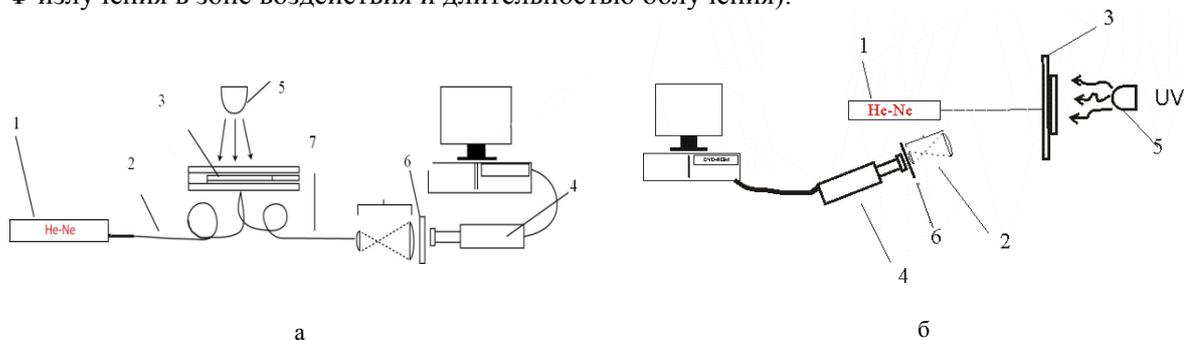


Рис. 1; а – схема экспериментальной установки для регистрации сигналов динамического обратного рассеяния света ($\theta \approx 180^\circ$) от слоев ДПЖК композитов; 1 – гелий-неоновый лазер ГН-5П; 2 и 7 – волоконно-оптический узел доставки зондирующего излучения к образцу и сбора рассеянного излучения; 3 – исследуемый образец на кварцевой подложке; 4 – КМОП камера Basler-602f; 5 – ультрафиолетовый облучатель 600 - 800 мВт/кв.см (Megalux soft-start, Mega-physik dental, Germany); 6 - интерференционный светофильтр $\lambda=633,5\text{нм}$, $\Delta\lambda=20\text{нм}$; б – то же, для угла рассеяния $\theta \approx 150^\circ$; 1 – гелий-неоновый лазер ГН-5П; 2 – коллиматор; 3 – исследуемый образец на кварцевой подложке; 4 – КМОП камера Basler-602f; 5 – ультрафиолетовый облучатель 600 - 800 мВт/кв.см (Megalux soft-start, Mega-physik dental, Germany); 6 - интерференционный светофильтр $\lambda=633,5\text{нм}$, $\Delta\lambda=20\text{нм}$;

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности при $\theta \approx 180^\circ$ для произвольно выбранной малой зоны (размером в один пиксель) детектируемого камерой спекл-модулированного изображения от времени при различных соотношениях ЖК-807 и NOA65 в исходной смеси. Для данных зависимостей характерно наличие достаточно протяженной латентной стадии (I) с нулевым значением интенсивности обратно рассеянного оптического сигнала с последующим резким возрастанием (II) и переходом к стадии насыщения (III). На рис. 3 представлены спектры мощности флуктуационных составляющих детектируемых оптических сигналов для стадии (II), полученных путем удаления тренда из зависимостей рис. 3. На рис. 4 представлены зависимости, аналогичные рис. 2, для угла рассеяния $\theta \approx 150^\circ$. В данном случае следует отметить существенно немонотонный характер изменения низкочастотной составляющей интенсивности детектируемого сигнала по мере формирования структуры ДПЖК композита.

Обсуждение экспериментальных результатов

Наблюдаемое в эксперименте поведение трендовых составляющих детектируемых оптических сигналов обусловлено динамикой развития жидкокристаллических доменов в полимерной матрице в процессе разделения фаз. В работе [10] представлены результаты поляризационных микроскопических исследований структурных характеристик ЖК доменов в полимерной матрице для системы «нематический жидкий кристалл E-7 – фоточувствительный полимер NOA65» (массовые доли ЖК в исходной смеси 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5) на различных стадиях полимеризации при воздействии УФ излучения (используемые плотности мощности УФ излучения 12.5, 24 и 45 мВт/см², времена экспозиции от 5 до 30 мин). В результате исследований установлено существование длительной латентной стадии, на которой не происходит зарождения и развития доменов. На стадии формирования доменной структуры, соответствующей стадии (II) для наблюдаемых в нашем эксперименте зависимостей интенсивности обратно рассеянного излучения при $\theta \approx 180^\circ$ от времени полимеризации, наблюдается быстрое увеличение среднего размера зарождающихся доменов. Оценки средней скорости возрастания характерного размера ЖК капель в полимерной матрице для данной стадии по результатам работы [10] дают значения не менее 2×10^{-3} мкм/с; этим обусловлен наблюдаемый в наших экспериментах переход в

зондируемой системе от релеевского рассеяния, когда эффективность рассеяния мала, к режиму рассеяния Ми в течение ограниченного интервала времени (порядка единиц минут). Существенно немонотонное поведение зависимостей трендовой составляющей интенсивности оптических сигналов, регистрируемых при значении угла рассеяния $\theta \approx 150^\circ$, также объясняется быстрым переходом от релеевского рассеяния к рассеянию Ми зондирующего лазерного излучения ансамблем ЖК доменов в полимеризующейся матрице. Могут быть проведены определенные аналогии между существованием максимума интенсивности рассеянного излучения, регистрируемого под углом $\theta \approx 150^\circ$ в определенный момент времени, и формами угловых распределений интенсивности лазерного излучения, рассеянного суспензиями клеток и клеточных органелл (митохондрий и ядер клеток), приведенными в работе [9]. Возрастание размера рассеивателей приводит к характерным изменениям угловых распределений интенсивности, заключающихся в увеличении интенсивности света, рассеянного вперед под малыми углами, и убывании интенсивности излучения, рассеянного в интервале углов от 90° до 160° . В частности, при рассеянии света суспензией митохондрий с субмикронными размерами интенсивность рассеяния под углом 150° приблизительно на порядок превышает интенсивность рассеяния суспензиями ядер и клеток, характеризуемых существенно большими размерами [9].

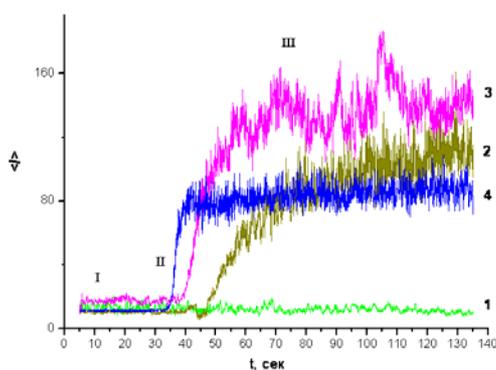


Рис. 2. Зависимость интенсивности спекл-поля $\langle I \rangle$ случайно выбранного пикселя при $\theta \approx 180^\circ$ от времени облучения УФ. На графики представлены зависимости для различных концентраций компонент ЖК-807:NOA65 (1 – 3:7; 2 – 4:6; 3 – 5:5; 4 – 6:4)

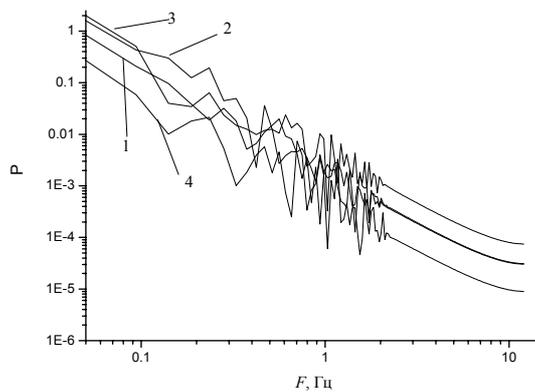


Рис. 3. Спектры мощности флуктуационных составляющих детектируемых оптических сигналов для стадии (II) при $\theta \approx 180^\circ$. На графики представлены зависимости для различных концентраций компонент ЖК-807:NOA65 (1 – 4:6; 2 – 5:5; 3 – 6:4; 4 – 7:3)

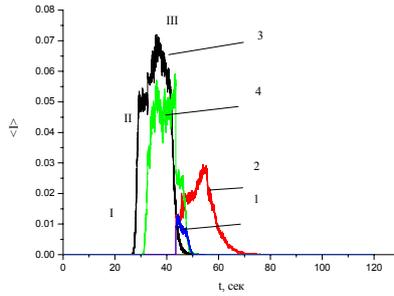


Рис. 4. Зависимость интенсивности спекл-поля $\langle I \rangle$ случайно выбранного пикселя при $\theta \approx 150^\circ$ от времени облучения УФ. На графики представлены зависимости для различных концентраций компонент ЖК-807:NOA65 (1 – 4:6; 2 – 5:5; 3 – 6:4; 4 – 7:3)

Для регистрируемых в процессе формирования ансамблей ЖК доменов в полимерной матрице флуктуаций интенсивности характерно следующее соотношение между среднеквадратичным значением флуктуационной составляющей и средним значением интенсивности детектируемого оптического сигнала: $\delta I_T < \langle I \rangle_T$, где значения $\delta I_T, \langle I \rangle_T$ определяются по выборке данных, выделяемых с помощью скользящего окна длительностью порядка нескольких секунд. Следует также отметить степенные зависимости спектральной плотности флуктуационной составляющей детектируемого оптического сигнала от частоты, характеризующиеся практически одинаковыми значениями спектрального индекса $\partial \{\ln S(\nu)\} / \partial \{\ln \nu\} \approx 0.045$ для различных интервалов времени на стадии (II) формирования структуры ДПЖК композита. Данные особенности обусловлены спецификой динамического рассеяния ансамблями растущих ЖК доменов в полимерной матрице.

Модель динамического рассеяния света слоями ДПЖК композита

Рассмотрим случай однократного рассеяния лазерного излучения неупорядоченным ансамблем неподвижных сферических частиц; в данном случае рассеянное поле в произвольно выбранной точке наблюдения может быть представлено в виде суперпозиции локальных полей, рассеянных частицами:

$$\bar{E}_\Sigma = \sum_{m=1}^M \bar{E}_m. \quad (1)$$

Учитывая, что связь между падающим и рассеянным полем для произвольно выбранной частицы может быть представлена известным соотношением (см., например, [1]):

$$\begin{pmatrix} E_{II,m}^s \\ E_{\perp,m}^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r_m - z_m)}}{-ikr_m} \begin{pmatrix} S_{2,m}(\theta_m) & 0 \\ 0 & S_{1,m}(\theta_m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{II}^i \\ E_{\perp}^i \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где элементы амплитудной матрицы рассеяния $S_{1,m}; S_{2,m}$ для m -й частицы определяют соотношение между амплитудами составляющих падающей и рассеянной волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно ей; r_m - расстояние от рассеивающей частицы до точки наблюдения. Рассматривая ансамбль растущих сферических частиц и вводя автокорреляционную функцию рассеянного поля как $G_1(t, \tau) = \langle \bar{E}_\Sigma(t) \bar{E}_\Sigma^*(t + \tau) \rangle$, получим с использованием ряда упрощающих предположений, не влияющих на общность конечного результата, следующее выражение для оценки модуля нормированной автокорреляционной функции рассеянного поля при детектировании обратно рассеянного излучения ($\theta \approx 180^\circ$):

$$|g_1(t, \tau)| = \frac{|G_1(t, \tau)|}{|G_1(t, 0)|} \propto \left| \left\langle S_{1,2,m}(R_m(t), \pi) S_{1,2,m}^*(R_m(t + \tau), \pi) \right\rangle \right|, \quad (3)$$

где усреднение производится по всему ансамблю сферических рассеивателей, динамика которого описывается зависимостями значений радиусов отдельных частиц от времени $R_m(t)$.

Моделирование эффекта декорреляции рассеянного поля, обусловленного увеличением размеров рассеивающих центров, показало, в случае оптически мягких частиц с характерными размерами, существенно превышающими длину волны зондирующего излучения, не происходит спада $|g_1(t, \tau)|$ до близких к 0 значений при возрастании τ , что, собственно говоря, и наблюдается в наших экспериментах по динамическому рассеянию света. На рис. 5 представлена полученная в результате моделирования зависимость нормированной автокорреляционной функции амплитуды рассеянного поля для следующих условий моделирования: длина волны зондирующего излучения 0.633 нм; начальное значение среднего размера сферических рассеивателей $\langle R_m(t) \rangle = 5$ мкм, относительный показатель преломления рассеивателей 1.25.

Следует отметить, что возрастание относительного показателя преломления рассеивающих центров приводит к спаду значений $|g_1(t, \tau)|$ при больших τ до 0. Данная модель может быть обобщена на случай многократного рассеяния зондирующего лазерного излучения в слоях ДПЖК. Проверку, и, при необходимости, уточнение данной модели предполагается провести на основе сопоставления получаемых в результате моделирования корреляционных характеристик рассеянного поля (в частности, значений первого кумулянта) и спектральных характеристик флуктуационных составляющих детектируемых оптических сигналов (определяемых по спектрам мощности, аналогичным представленным на рис. 3).

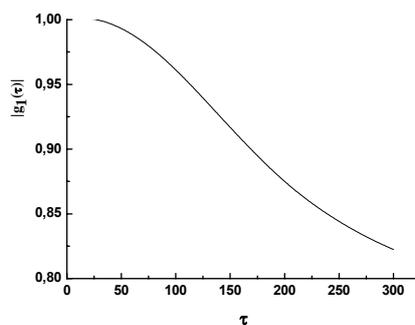


Рис. 5. Зависимость нормированной автокорреляционной функции амплитуды рассеянного поля (длина волны зондирующего излучения 0.633 нм; начальное значение среднего размера сферических рассеивателей $\langle R_m(t) \rangle = 5$ мкм, относительный показатель преломления рассеивателей 1.25)

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований установлены некоторые закономерности рассеяния лазерного излучения в синтезируемых в результате воздействия УФ излучения системах «жидкий кристалл – диспергирующий полимер»:

- существование длительной латентной стадии, предшествующей активному развитию ансамбля динамических рассеивающих центров;
- быстрый переход от релеевского рассеяния к режиму рассеяния Ми на стадии активного развития ЖК доменов в полимерной матрице;
- относительно слабая динамическая спекл-модуляция рассеянного излучения ($\delta I_T < \langle I \rangle_T$);

- степенные зависимости спектральной плотности флуктуационной составляющей от частоты, характеризующиеся значением спектрального индекса, близким к 0.045. Разработанная модель динамического рассеяния лазерного излучения системой увеличивающихся в размерах сферических частиц может быть использована в дальнейшем для анализа кинетики разделения фаз при синтезе композитных материалов на основе диспергированных полимером жидких кристаллов.

Данная работа поддержана грантом РФФИ № 07-02-01467.

Литература

1. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / под ред. Г.Камминса и Э.Пайка. М.:Мир, 1978
2. Оптическая биомедицинская диагностика. Том II. Гл. 18. Д.А. Зимняков, Дж.Д. Брайерс, В.В. Тучин / под ред. В.В. Тучина. М.:Физматлит, 2007
3. Photon correlation spectroscopy and velocimetry / Ed. by H.Z. Cummins, E.R. Paik. New York: Plenu Press, 1977
4. D.A. Baas, A.G. Yodh Spatially varying dynamical properties of turbid media probed with diffusing temporal light correlation // J. Opt. Soc. Am. A. V.14., P.192-215 (1997)
5. J.D. Briers Laser Doppler and time-varying speckle: a reconciliation // J.Opt.Soc.Am.A. V.57, P.345-350 (1996)
6. Д.А. Зимняков, Ю.П. Синичкин, О.В. Ушакова Двухлучепреломление фиброзных тканей: анализ влияния структурных свойств // Квантовая электроника, Т. 37, № 8, С. 777-784 (2007)
7. D.A. Zimnyakov, D.N. Agafonov, A.P. Sviridov, et al. Speckle-Contrast Monitoring of Tissue Thermal Modification. Appl. Opt. V.41, P. 5989-5996 (2002)
8. D.A. Zimnyakov, A.P. Sviridov, L.V. Kuznetsova, et al. Monitoring of tissue thermal modification with a bundle-based full-field speckle analyzer. Appl. Opt. V.45, P.4480-4490 (2006)
9. Л.Т. Перельман, В. Бекман, “Спектроскопия рассеяния света эпителиальными тканями: принципы и приложения”. В кн.: Оптическая биомедицинская диагностика. В 2 т. Т.2/ Пер. с англ. Под ред. В.В. Тучина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. С. 36 – 76.
10. L. Lucchetti and F. Simoni, “Coarsening and phase separation in ultraviolet cured polymer dispersed liquid crystals,” Journal of Applied Physics, V. 88, p. 3934-3940 (2000).
11. Борен К., Хафмен Д., Поглощение и рассеяние света малыми частицами, М., Мир, 1986, 664 с.

Идентификация спекл-структур, порожденных средой распространения в задачах оптического контроля строительных конструкций

Д.К. Проскурин, Н.С. Печенкин, А.В. Земцов

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет.

Проблема разработки и реализации методов дистанционного контроля строительных конструкций неоднократно поднималась в различных исследованиях. На текущий момент сложность реализации некоторых решений на доступной элементной базе и узкие рамки применимости являются основными факторами, препятствующими широкому применению на практике. В данной работе рассматриваются пути решения некоторых проблем, возникающих при создании системы дистанционного контроля и измерения собственных колебаний строительных конструкций, основанной на исследовании спекл-структуры. Общая структура предлагаемой системы представлена на Рис.1.

В основе предлагаемой системы лежит следующий принцип: на объекте жестко прикреплен оптический ретрорефлектор, совершающий колебания вместе с исследуемой конструкцией. Измеряющая система состоит из источника когерентного излучения и приемника отраженного излучения на базе камеры с CCD (ПЗС) структурой и вычислительного комплекса по обработке, который обеспечивает управление, как источником, так и приемником, и определяет периодичность фиксирования изображения.

Носителем измерительной информации в данном случае выступают спекл-модулированные волны.

Применение подобного решения в реальной системе для произвольных исследуемых конструкций и различных неблагоприятных внешних факторов ставит целый ряд инженерных и научных задач. К последним с полной уверенностью можно отнести появление спекл-шума, вызванное неоднородностью оптической плотности среды распространения, в том числе и наличием пыли в атмосфере и т.п.

Рассмотрим систему и последовательно будем учитывать внешние неблагоприятные факторы. На Рис.2.А. приведена схема контроля без рассмотрения характеристик излучателя, среды распространения и без учета колебаний исследуемого объекта. Тогда в плоскости наблюдения R формируется субъективная спекл-картина, вызванная только интерференцией волн от отдельных неоднородностей ретрорефлектора (Рис.1.), установленного на строительной конструкции.

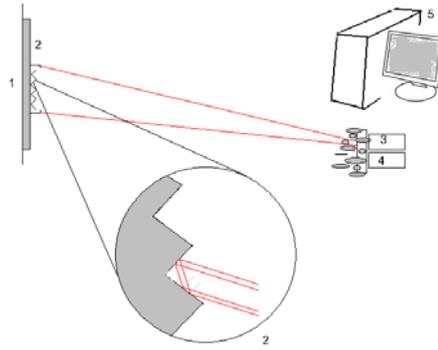


Рис.1. Структура системы анализа спекл-структур:
1 – исследуемый объект; 2 – ретролефректор; 3 – источник излучения; 4 – приемник; 5 – вычислительный комплекс.

В данном случае мы имеем возможность определить диаметр освещенной области (D), который равен диаметру рефлектора в случае, когда действительная освещенная область (D^0) больше его линейных размеров. Таким образом, ρ_c (радиус пространственной когерентности) примет значение

$$\rho_c \approx \bar{\lambda} / \theta, \quad (1)$$

где θ -угловой размер освещающего источника, $\bar{\lambda}$ - средняя длина волны света.
Условие

$$\rho_c > D, \quad (2)$$

где D - диаметр освещенной области, равно как и разность оптических путей

$$l_c = \bar{\lambda}^2 / \Delta\lambda, \quad (3)$$

где $\Delta\lambda$ - ширина спектрального интервала излучения, является необходимым для наблюдения спекл-структур в дальней зоне.

Таким образом, наличие авторефлектора с заведомо известными характеристиками позволяет определить ограничения по применимости. Иными словами, мы имеем возможность работать с дистанцией ограниченной только условием (2). Так, к примеру, при использовании полупроводникового лазера с длиной волны $6 * 10^{-7}$ при наблюдении объекта с расстояния 100 м. и диаметром ретролефректора ~ 1 см. система будет фиксировать спекл-картину.

Введем в рассматриваемую систему внешнюю негативную составляющую, заключающуюся в наличии неоднородностей в среде распространения. Мы получили дополнительный источник формирования спекл-шума в зоне приемника. При этом известно среднее время мерцания единичного спекла

$$\tau = \frac{a}{v}, \quad (4)$$

где a - средний размер спекла, порожденный средой распространения, известный из выражения

$$a = \frac{\lambda z}{D}, \quad (5)$$

где z расстояние между плоскостями рассеяния и наблюдения.

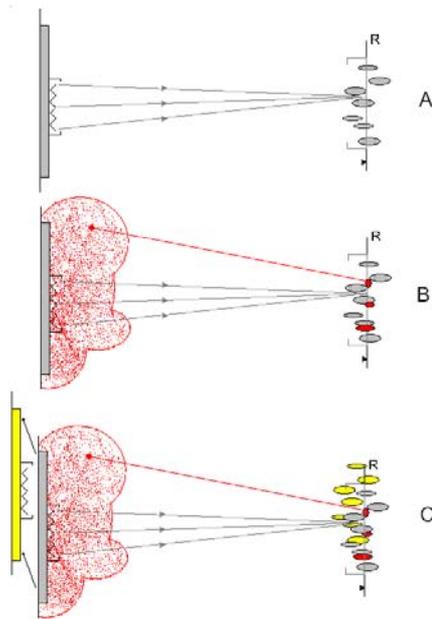


Рис.2. Причины возникновения спеклов: а-особенности рефлятора; б-среда распространения; с-перемещение объекта исследования в пространстве.

Теперь субъективная спекл – картина складывается из интерференции двух независимых реализаций спекл-поля (Рис.3). Динамика среды распространения в дальней зоне вызовет так называемый эффект кипения (boiling) спекл-картины. Изменения спекл-картины в данном случае позволяет оценить скорость движения неоднородностей среды согласно выражению (4)

При внесении в рассматриваемую систему информации о собственных колебаниях строительной конструкции мы получим модель, достаточно точно отражающую природу формирования спекл – картины, которая строится на основе двух различных реализаций спекл-поля. Первая - порождается колебаниями ретролефратора, на поверхности контролируемого объекта, и несет полезную информацию. Вторая – возникает по причине неоднородности среды распространения и является шумом.

Будем считать частоты мерцания спеклов, порожденные атмосферой и колебаниями наблюдаемого объекта равными f_0 и f_1 соответственно. Значение f_0 в ходе измерения существенно меняться не может. А значение f_1 , в свою очередь, меняет свое значение с определенной периодичностью, обусловленной изменениями в пространственном положении наблюдаемого объекта и характером его движения.

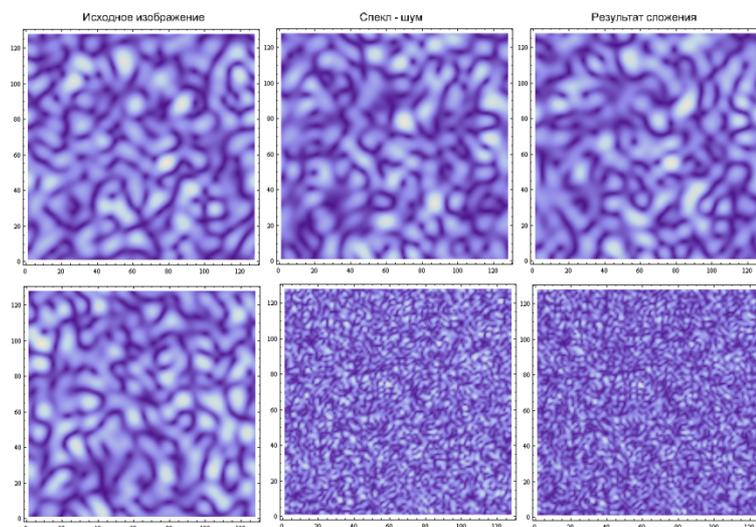


Рис.3. Симуляция спекл-структур разной природы и моделирование взаимного наложения.

Предлагаемый подход основан на цифровой обработке сигналов. Камера комплекса дистанционного контроля (Рис.1.) производит серию фотосъемок субъективной спекл-структуры с частотой заведомо меньшей, нежели частота атмосферных флуктуаций (~ 0.02 с). Специальное программное обеспечение производит анализ полученных изображений, который заключается в выделении одиночных спеклов и фиксации времени “жизни” каждого. Проведя статистическую обработку последовательных изображений, имеется возможность определить время мерцания каждого спекла в отдельности, и тем самым выявить преобладающие частоты на конкретных изображениях спекл-структур (Рис.4.).

Для исследования динамики появления спекл-структур в рамках работы была создана численная модель, имитирующая структуру субъективного поля, меняющуюся во времени с определенной частотой. Для численного подтверждения озвученных выше использовались две спекл-структуры с разными частотами мерцания. После наложения структур с разными частотами получаем окончательное изображение, которое считаем симулятивно-подобным существующим в реальных системах.

Таким образом, при достаточном значении величины $\Delta F = |f_1 - f_0|$ имеется возможность, используя современную вычислительную технику, отслеживать динамику изменения скорости мерцания спеклов и учесть искажения вносимые неоднородностями среды распространения.

В ряде случаев, когда рассматривается так называемые развитые спекл-поля, возникает проблема, связанная с невозможностью выявления времени существования одиночных спеклов, что связано в первую очередь с разрешающей способностью камеры приемного устройства и высокой частотой мерцания. В подобных случаях предлагается исследовать не полный период мерцания спекла, а наблюдение за отдельной прямоугольной областью картины и фиксация изменения интенсивности в последней (Рис.5.). Полученная зависимость интенсивности $I(p, t)$ области P от времени t позволяет определить время мерцания τ равное $t_{n-1} - t_n$ для t_n , удовлетворяющего условию

$$\frac{\partial I(p, t)}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

Литература

1. М. Франсон Оптика спеклов М.Мир, 1980. 171 с.
2. Б.Б. Горбатенко, В.П. Рябухо, Л.А. Максимова // Письма в ЖТФ, 2004, Т.30, В. 17. С.68-75.
3. С.С. Ульянов // Соровский образовательный журнал, 1999, Н.5. С.112-116.
4. С.С. Ульянов // Соровский образовательный журнал, 2001, Н.10. С.110-114.
5. Н.Б. Баранова, Б.Я. Зельдович и др. // Письма в ЖТФ, 1981, Т.33, В. 4. С.206-210.
6. Guo H., Odegard J.E., Lang M. // Wavelet based speckle reduction with application to SAR based ATD/R.
7. А.П. Владимиров, А.Л. Лисин, В.И. Микушин и др. // Письма в ЖТФ, 2000, Т.26, В. 9. С.20-24.
8. Д.К. Проскурин, Н.С. Печенкин Сравнительный анализ численных моделей дифракции. Системы управления и информационные технологии, Воронеж 2006, N3(25), с. 85-87.
9. Д.К. Проскурин Выделение пространственных неоднородностей в оптических полях, рассеянных на технологически обработанных поверхностях. Дисс. канд. физ.-мат. н., Воронеж, 2000.

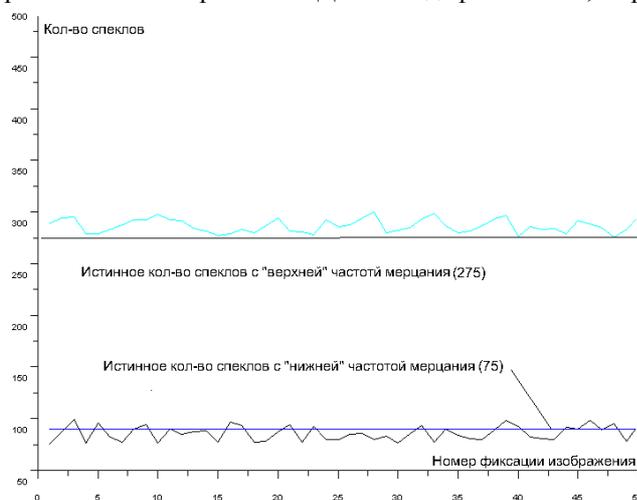


Рис.4. Результаты численного эксперимента по определению преобладающих частот.

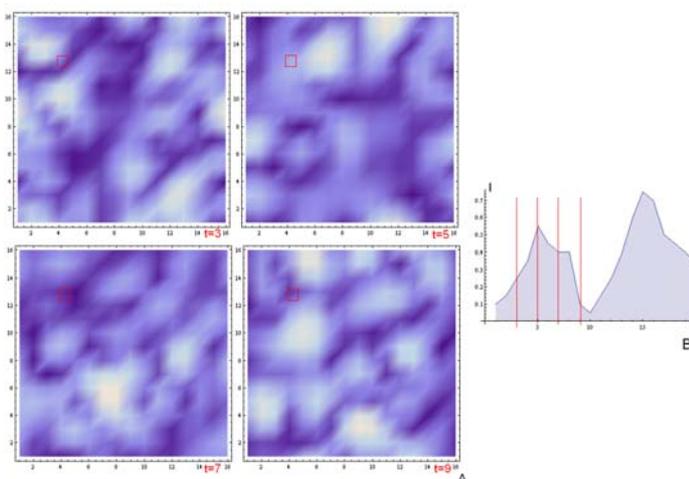


Рис.5. Результаты численного эксперимента по наблюдению за интенсивностью фиксированной области спекл-структуры. А –картины с областью, В – зависимость интенсивности от времени.

Архитектура информационной системы численного моделирования процессов рассеяния оптических волн

Д.К. Проскурин, А.В. Земцов, Н.С. Печенкин

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Введение

В настоящее время в области дистанционного определения свойств материалов и контроля качества технологически обработанных поверхностей широкое применение находят дифракционные методы, основанные на детальном анализе дифракционных картин электромагнитного излучения оптического диапазона, отраженного исследуемым объектом или поверхностью [1]. В настоящей статье предлагается вариант концептуальной модели архитектуры информационной системы численного моделирования процессов рассеяния оптических волн, расчета и обработки дифракционных картин, позволяющей использовать различные численные методы решения прямой дифракционной задачи.

Применение проектируемой информационной системы возможно для научных исследований с целью выявления и исследования закономерностей и явлений, возникающих в ходе процесса рассеяния электромагнитных волн. Известно, что в настоящее время построены аналитические физ.-мат. модели процессов рассеяния оптических волн в дальней и ближней зонах Френеля, но, между тем, исследование данных процессов в средней зоне представляет известный научный и практический интерес: явления, происходящие в ходе данного процесса недостаточно изучены, отсутствуют аналитические методы и модели, позволяющие исследовать данную проблему. В связи с этим, численное моделирование процесса рассеяния в средней зоне позволит глубже исследовать данную проблему.

В силу того, что система позволяет моделировать процессы рассеяния, используя различные численные физ.-мат. модели, в том числе удовлетворяющие условию быстрогодействия в режиме реального времени, применение системы возможно и для решения инженерных задач, таких как дистанционный контроль и бесконтактное определение состояния и динамики изменения свойств материалов поверхностей.

Физико-математическая модель процессов рассеяния

Синтез оптико-электронных систем, применяющих дифракционные методы, требует использования эффективных численных моделей распространения частично когерентных волн, рассеянных на пространственно-случайном рассеивателе [1]. В настоящее время известны несколько физико-математических моделей процессов рассеяния на отражающих поверхностях, которые основываются на различных физических принципах и математических моделях. Выбор

физ.-мат. модели, наиболее точно описывающей рассеяние оптического излучения при заданных условиях, определяется характеристиками источника излучения и рассеивающей поверхности, а также принципами и структурой измерительных схем [2].

В общем виде распределение рассеянных полей описывается следующим дифференциальным волновым уравнением:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\vec{i} + \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\vec{j} + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\vec{\gamma} + k\vec{E} = 0, \quad (1)$$

граничные условия для которого определяются исходя из геометрических характеристик поверхности объекта и электродинамических параметров его материала. Специфика получаемых решений определяется граничными условиями данного уравнения. В связи с тем, что в реальном мире существует множество классов поверхностей с разнообразными геометрическими характеристиками и электродинамическими параметрами, весьма затруднительно выработать единую теорию, достаточно полно описывающую процессы рассеяния для всех видов рассеивающих объектов. Однако, существуют аналитические физ.-мат. модели, описывающие процесс рассеяния при определенных условиях, накладываемых как на параметры рассеиваемого излучения, так и на характеристики рассеивающего объекта. В наибольшей степени разработаны две из таких моделей: приближение Релея и приближение Кирхгофа.

Модель поверхностного рассеяния Релея

Рассмотрим случай, когда рассеивающая поверхность достаточно гладкая, тогда излучение, приходящее с направления (θ_i, ϕ_i) , отражается только в направлении $\theta_s = \theta_i$, $\phi_s = \phi_i - \pi$ [3]. Граничные условия для уравнения распределения рассеянных полей заключаются в том, что поле в пространстве представляется неограниченным и аппроксимируется бесконечной суммой плоских волн. Рассеяние в таких условиях дает возможность получения данных о профиле поверхности при больших углах падения и рассеяния электромагнитного излучения [2]. Двумерная функция распределения коэффициента отражения при рэлеевском рассеянии является дельта-функцией и определяется соотношением

$$R = \frac{|r(\theta_i)|^2}{\cos \theta_i \sin \theta_i} \delta(\theta_s - \theta_i) \delta(\phi_s - \phi_i + \pi), \quad (2)$$

где $r(\theta_i)$ – амплитудный коэффициент отражения Френеля, соответствующий углу падения θ_i .

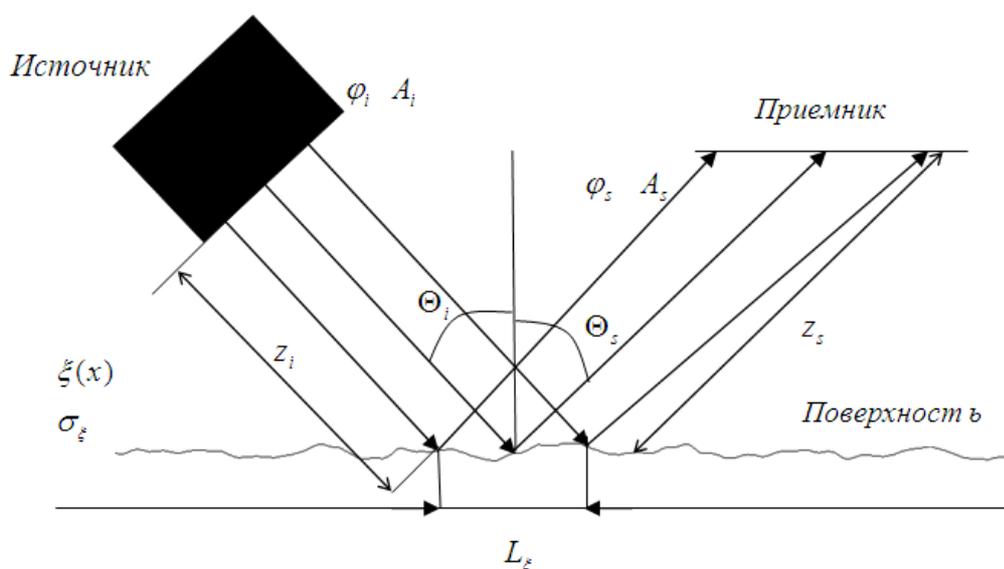


Рис. 1. Схема процесса рассеяния шероховатой поверхностью

Для строгого определения класса поверхностей, для которых применима данная модель, используется критерий Релея, характеризующий степень шероховатости рассеивающей поверхности:

$$\left(\frac{4\pi\sigma\cos\theta_i}{\lambda}\right)^2 \ll 1, \quad (3)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение высоты профиля от средней линии, λ – длина волны рассеиваемого оптического излучения, θ_i – угол падения подсвечивающей волны. Следовательно, как показано в [3], поверхность может считаться достаточно гладкой, если

$$\Delta h < \frac{\lambda}{8\cos\theta_i}, \quad (4)$$

где Δh – отклонение высоты профиля от средней линии. Если провести анализ этих двух приведенных неравенств, то можно утверждать, что для электромагнитного излучения оптического диапазона ($\lambda = 0,5\text{ мкм}$) колебания Δh не должны превышать 60 нм. Также можно заметить, что приведенный критерий гладкости легче удовлетворить при больших значениях θ_i , чем в случае нормального падения лучей, поэтому сравнительно неровные поверхности на практике могут рассматриваться как достаточно гладкие при скользящем облучении.

Модель поверхностного рассеяния Кирхгофа

Теперь рассмотрим шероховатую поверхность со случайным распределением неровностей как совокупность различным образом ориентированных плоскостей, каждая из которых имеет определенную точку касания с исходной поверхностью, т.е. используем модель представления шероховатой поверхности аппроксимацией касательными плоскостями. Также примем во внимание следующие ограничения: поле вне экрана равно нулю, поле не взаимодействует с экраном и обратное распределение поле в соответствии с принципом Гюйгенса-Френеля не учитывается. Пусть система координат такова, что оптическая волна распространяется от источника вдоль оси OZ и источник расположен в плоскости параллельной плоскости X_0Y_0 ($z = 0$), то есть z_0 является константой. Тогда, согласно [4], решение волнового уравнения распределения рассеянных электромагнитных полей можно представить в виде:

$$E(x, y, z) = \iint_{X_0Y_0} E(x_0, y_0, z_0) \frac{e^{ikr}}{i\lambda r} \cos(\theta_s) dx_0 dy_0, \quad (5)$$

где $E(x_0, y_0, z_0)$ – значение интенсивности э/м поля в точке $P_0 = (x_0, y_0, z_0)$ источника излучения, λ – длина волны, XY – площадь отверстия, $r = \sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2}$ – расстояние между точкой $P = (x, y, z)$ на приемнике излучения и точкой $P_0 = (x_0, y_0, z_0)$ источника, θ_s – угол, задающий направление на точку наблюдения $P = (x, y, z)$, величина $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – волновое число. Если принять во внимание, что

$$\cos\alpha = \frac{|z-z_0|}{r}, \quad (6)$$

то выражение (5) можно представить в виде:

$$E(x, y, z) = \iint_{X_0Y_0} \frac{|z-z_0| e^{ikr}}{i\lambda r^2} E(x_0, y_0, z_0) dx_0 dy_0, \quad (7)$$

или, для дискретного случая, в виде:

$$E(x, y, z) = \sum_{i,j} \frac{|z-z_0| e^{ikr_{ij}}}{I\lambda r_{ij}^2} E(x_{0i}, y_{0j}, z_0), \quad (8)$$

где через I обозначена мнимая единица.

В отличие от модели поверхностного рассеяния Релея, дифракционная модель Кирхгофа применима на шероховатых поверхностях, не удовлетворяющих критерию Релея (3). На гладких поверхностях модель Кирхгофа дает те же результаты, что и модель Релея, однако обладает большей вычислительной сложностью. На очень грубых поверхностях обе модели не соответствуют экспериментально полученным данным [2]. Таким образом, выбор конкретной физико-математической модели при моделировании процессов рассеяния определяется геометрическими характеристиками рассеивающей поверхности, в первую очередь степенью шероховатости (σ), а также пространственным соотношением источника и приемника излучения (углы θ_i и θ_s).

Архитектура ис моделирования процессов рассеяния

Проектирование и разработка программ, реализующих модели физических процессов и явлений достаточно сложны и трудоемки. Одним из подходов, обеспечивающих структурирование математической модели и упрощение ее программирования, является объектно-ориентированный подход, в котором реальный физический процесс или система представляются совокупностью объектов, взаимодействующих друг с другом. В ходе объектно-ориентированного анализа предметной области использовался метод неформального описания [7]. Формализация моделируемого явления рассеяния оптического излучения на поверхности и дифракции проводилась в три этапа:

На первом этапе проводилось построение информационной модели, абстрагирование реальных сущностей в терминах объектов и атрибутов, то есть построение модели "сущность-связь" проектируемой системы. На данном шаге были выделены основные сущности моделируемой системы, такие, как электромагнитная волна, зондируемый объект, источник и приемник электромагнитного излучения, апертура и среда распространения (Рис. 2).

Проведенный системный анализ предметной области позволяет утверждать, что математические модели перечисленных сущностей могут представляться в виде функционально заданных величин, характеризующих моделируемые понятия предметной области с заданной степенью абстракции [8]. Например, каждая локально моделируемая область апертуры обладает коэффициентом пропускания электромагнитного излучения; волна, как было показано выше, представляется в виде распределения интенсивности электромагнитного поля или распределения величины фазы и амплитуды в некоторой области пространства. Следовательно, можно выделить такую сущность, которая будет представлять собой произвольную комплексную вектор-функцию в n -мерном пространстве. Используемые в процессе моделирования функции можно разделить на два класса: аналитически заданные функции и численные функции, заданные таблицей соответствия её значений определенным аргументам области определения. В рамках проектируемой системы моделирования функции представляют собой однозначное отображение одного множества на другое.

$$f : D \rightarrow F, \quad (9)$$

где D – область определения функции, F – область значений функции.

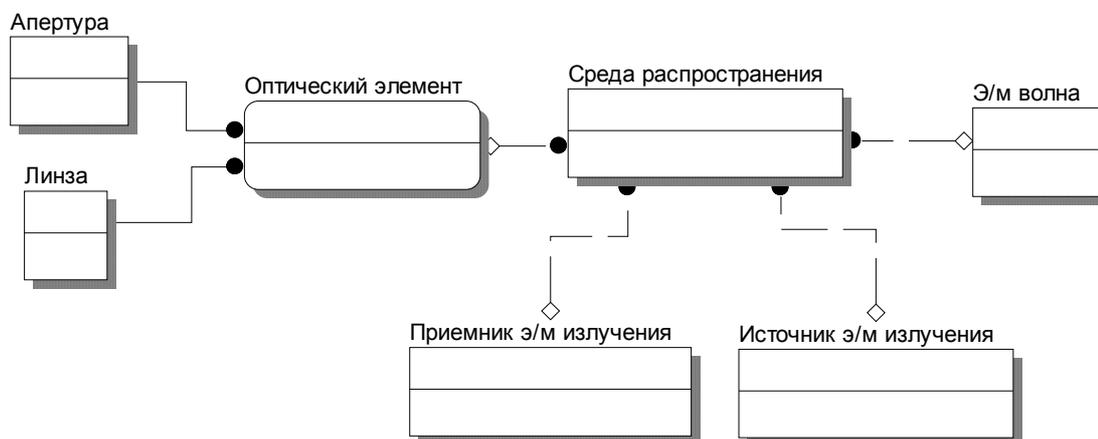


Рис. 2. Диаграмма сущность-связь ИС численного моделирования процессов рассеяния

Множества определения и значений функций также являются сущностями проектируемой системы моделирования и называются доменами значений или множествами допустимых значений. В качестве элементов множеств могут выступать точки n -мерного пространства, то есть используемые в процессе моделирования функции ограничиваются классом вектор-функций. Следовательно, ещё одной основной сущностью, необходимой для построения информационной системы моделирования процессов рассеяния, является точка, представляемая в виде вектора её координат. Применение вектор-функций позволит использовать одну программную сущность, абстрагирующую функциональную зависимость, для задания нескольких характеризующих моделируемую физическую сущность функциональных величин, определенных на одной области определения (домене). Например, волна может быть задана в некоторой области

пространства при помощи определения характеризующих её функций амплитуды и фазы, которые задаются таблицами соответствующих значений амплитуды и фазы в точках принадлежащих одному множеству точек моделируемого пространства.

Таким образом, используемые в процессе моделирования сущности можно разделить на две группы: сущности, отражающие понятия предметной области, в данном случае процесса распространения электромагнитного излучения оптического диапазона, и сущности, необходимые для организации процесса моделирования, отражающие элементы и понятия математического аппарата, применяемого для формализации понятий и явлений предметной области.

Второй этап формализации предметной области заключался в выработке архитектурного решения и основных принципов построения системы моделирования. В ходе проектирования архитектурного решения, были выделены следующие структуры, образующие архитектуру разрабатываемой системы: модульные структуры декомпозиции и вариантов использования, типовая и структурная модели ИС.

Модульная декомпозиция архитектуры информационной системы тесно связана с анализом предметной области и задач, стоящих перед авторами. Модульная структура представляет декомпозицию архитектуры проектируемой системы на отдельные части: подсистемы и блоки реализации, которые входят в состав проектируемой системы. К ним можно отнести следующие модули: подсистему взаимодействия с пользователем, подсистему представления понятий предметной области, вычислительную подсистему, и подсистему доступа к данным (Рис. 3).

Подсистема взаимодействия с пользователем выполняет функции организации контекста взаимодействия с пользователями системы и реализации пользовательского интерфейса. В свою очередь, данную подсистему можно декомпозировать на модуль ввода параметров, определяющих процедуры расчета и моделирования явлений предметной области, и модуль графического вывода, предназначенный для визуального представления результатов моделирования.

Подсистема доступа к данным предназначена для организации механизмов хранения и получения данных из хранилища, а также включает инструментарий поиска данных по заданным критериям и их предобработки. Данная подсистема служит посредническим шлюзом между ядром информационной системы моделирования –подсистемой представления понятий предметной области и системой хранения данных, обеспечивающей доступ к репозитарию данных.

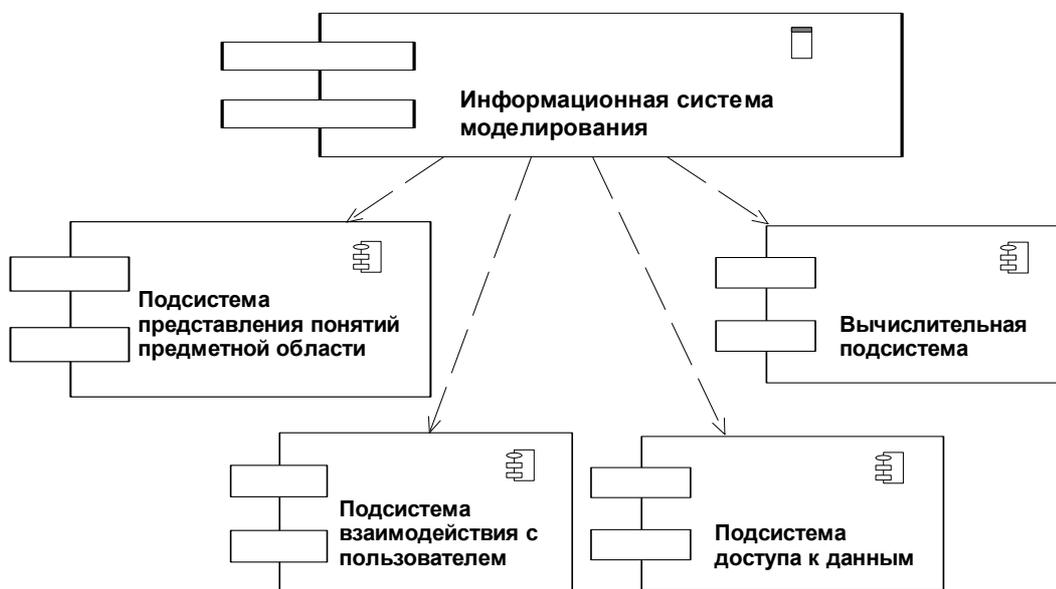


Рис. 3. Модульная структура ИС моделирования процессов рассеяния

Функциональным ядром разрабатываемой системы моделирования является вычислительная подсистема, которая предназначена для выполнения процедур численного моделирования физических процессов распространения оптического излучения. Данная подсистема включает в себя множество алгоритмов проведения численных экспериментов для

различных физико-математических моделей процессов рассеяния, а также содержит инструменты анализа информации, содержащейся в данных, полученных в ходе процесса моделирования или из хранилища данных.

Подсистема представления понятий предметной области – структурное ядро системы и являет собой объединение структур данных и алгоритмов предназначенных для численного представления понятий и явлений моделируемой предметной области, таких как электромагнитная волна, различные оптические элементы, среды распространения и пр. (Рис. 2). Данные программные абстракции физических и математических сущностей могут участвовать в процессе численного эксперимента и моделирования под управлением разрабатываемой информационной системы. Подсистему представления понятий предметной области можно разбить на две логические части: подсистему инструментария моделирования (ПИМ) и подсистему моделирования предметной области (ПМПО).

1. ПИМ призвана обеспечить необходимую программную среду для проведения численных вычислений и предоставляет необходимые структуры данных и алгоритмы для представления понятий математического аппарата, используемого при построении физ.-мат. моделей процессов рассеяния и моделей участвующих в этих процессах физических объектов. Как было показано выше, одним из основных инструментов, используемых при математическом описании физических процессов, является функция, которая применяется для задания характеристик объектов и явлений (Рис. 4).
2. ПМПО реализует необходимые программные структуры данных и алгоритмы поведения физико-математических моделей объектов предметной области в ходе численного эксперимента. На Рис. 5 представлены основные классы, абстрагирующие центральные понятия процесса рассеяния оптического излучения: оптическая волна, оптический элемент и среда распространения. Апертура, линзы, источник и приемник излучения являются оптическими элементами, которые, как и оптическая волна, используются объектами классов пространств при проведении численного эксперимента моделирования процесса рассеяния.

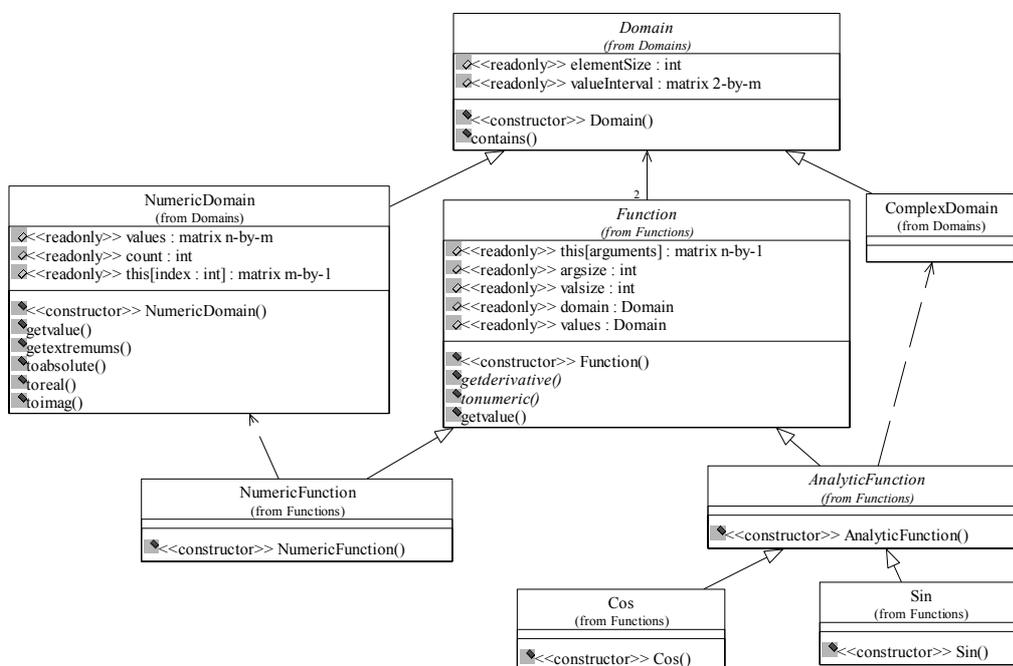


Рис. 4. Диаграмма основных классов подсистемы инструментария моделирования

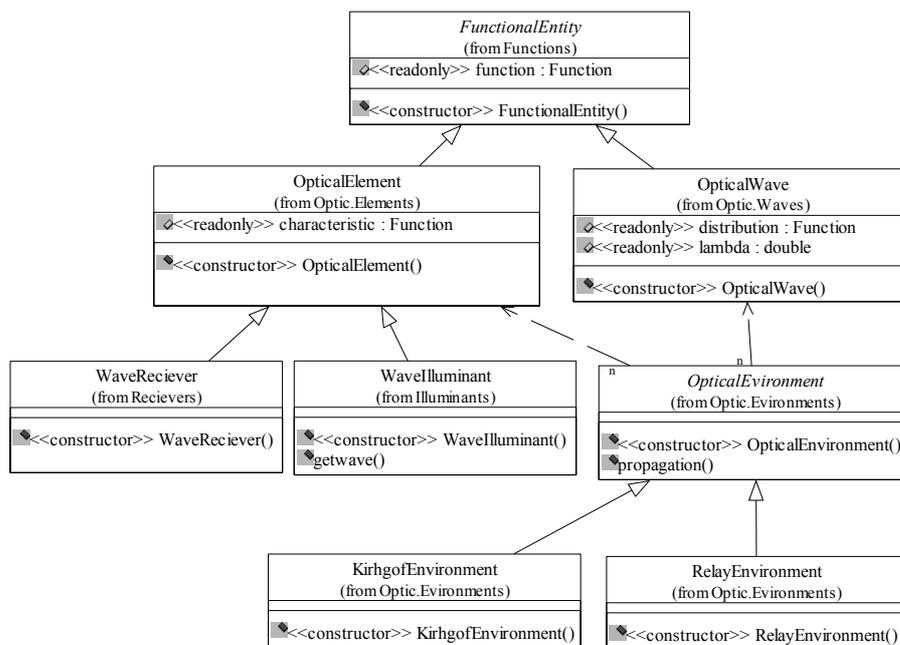


Рис. 5. Диаграмма основных классов подсистемы моделирования предметной области

В силу наукоемкости и вычислительной сложности используемых алгоритмов для реализации программных компонент ИС использовалось такое современное средство решения сложных физико-математических задач, как пакет прикладных программ Matlab.

Примеры использования

С целью подтверждения применимости ИС для проведения моделирования процессов рассеяния был проведен ряд численных экспериментов, которые показали результаты, схожие с получаемыми на практике. В качестве физико-математической модели процесса рассеяния использовалась модель Кирхгофа, позволяющая получить наиболее точные результаты. Расчеты проводились для одномерного и двумерного случаев с параллельным и непараллельным положением излучателя и приемника и для различных типов апертур (Рис. 6–13). На данных рисунках изображено пространственное распределение интенсивности электромагнитных рассеянных полей на рассеивающей поверхности и приемнике излучения: темные области – наибольшая интенсивность электромагнитного поля. Численный эксперимент проводился при следующих условиях:

- а) длина волны принята равной единице с целью уменьшения погрешности вычисления, все линейные размеры на рисунках представлены в длинах волн;
- б) расстояние от источника до рассеивающей поверхности $z = 500$ длин волн;
- в) расстояние от рассеивающей поверхности до приемника излучения равно 625 длин волн;
- г) линейные размеры источника излучения равны 3 длины волны в одномерном случае и 3×3 длины волны в двумерном случае;
- д) линейные размеры рассеивающей поверхности равны 750 длин волн в одномерном случае и 100×100 длин волн в двумерном случае;
- е) линейные размеры поверхности приемника равны 750 длин волн в одномерном случае и 50×50 длин волн в двумерном случае;
- ж) угол наклона источника к рассеивающей поверхности составляет 0° для Рис. 6, 10, 11 и -30° для Рис. 8, 12, 13;
- з) угол наклона приемника к рассеивающей поверхности составляет 0° для Рис. 7, 10, 11 и -30° для Рис. 9, 12, 13.

Заключение

Применение системного объектно-ориентированного подхода к проектированию и реализации системы моделирования процесса рассеяния электромагнитного излучения позволяет проводить численные эксперименты с физическими процессами и системами, обеспечивая легкую

и быструю модернизацию и модификацию созданной модели в соответствии с возникающими в процессе научно-исследовательской деятельности целями и задачами. Предложенное архитектурное решение позволяет найти решения для поставленных авторами научно-исследовательских задач, и является применимым для создания информационной системы моделирования процессов распространения оптического излучения, которая будет способна проводить численные эксперименты с целью детального исследования вопросов и закономерностей распространения оптических волн и процессов дифракции света.

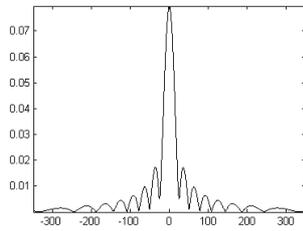


Рис. 6. Распределение поля на рассеивающей поверхности (одномерный случай, источник параллелен поверхности)

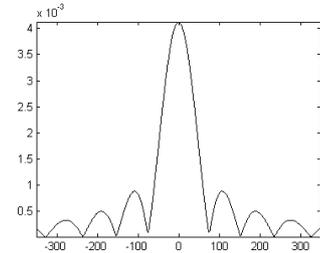


Рис. 7. Распределение поля на приемнике (одномерный случай, приемник параллелен рассеивающей поверхности)

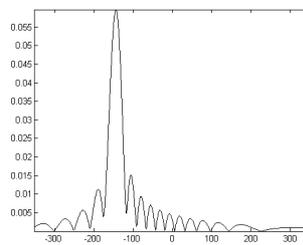


Рис. 8. Распределение поля на рассеивающей поверхности (одномерный случай, источник под углом -30° к поверхности)

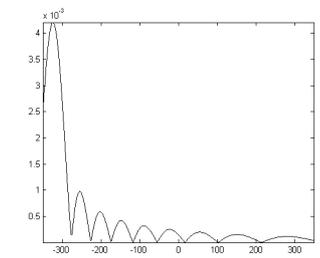


Рис. 9. Распределение поля на приемнике (одномерный случай, приемник под углом 30° к рассеивающей поверхности)

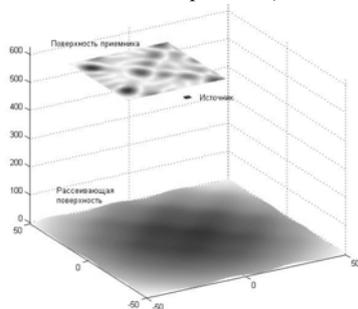


Рис. 10. Распределение поля на рассеивающей поверхности и приемнике излучения (двумерный случай, источник и приемник параллельны поверхности, апертура прямоугольная)

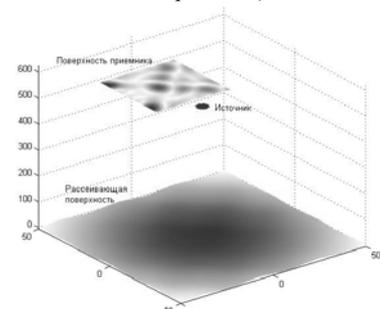


Рис. 11. Распределение поля на рассеивающей поверхности и приемнике излучения (двумерный случай, источник и приемник параллельны поверхности, апертура эллиптическая)

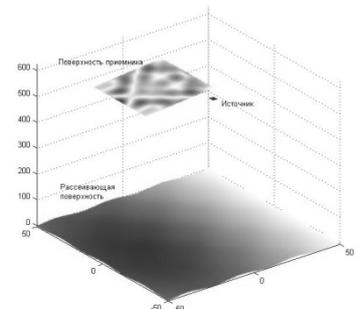


Рис. 12. Распределение поля на рассеивающей поверхности (двумерный случай, источник и приемник под углом 30° к поверхности, апертура прямоугольная)

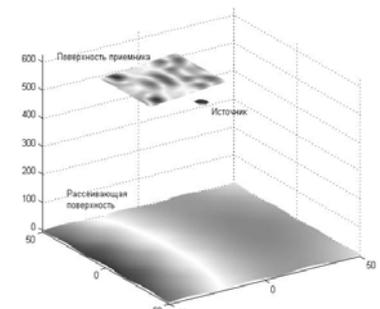


Рис. 13. Распределение поля на приемнике (двумерный случай, источник и приемник под углом 30° к рассеивающей поверхности, апертура эллиптическая)

Литература

1. Д.К. Проскурин, Н.С. Печенкин Сравнительный анализ численных моделей дифракции. Системы управления и информационные технологии, Воронеж 2006, N3(25), с. 85-87.
2. Д.К. Проскурин Выделение пространственных неоднородностей в оптических полях, рассеянных на технологически обработанных поверхностях. Дисс. канд. физ.-мат. н., Воронеж, 2000.
3. У. Рис Основы дистанционного зондирования. М.: Техносфера, 2006.
4. Дж. Гудмен Введение в Фурье-оптику. М.: Мир, 1970.
5. В.П. Короленко Оптика когерентного излучения. Москва, 1997.
6. Л. Басс, П. Клементс, Р. Кацман Архитектура программного обеспечения на практике. 2-е издание. – СПб.: Питер, 2006.
7. Г. Буч Объектно-ориентированное проектирование с примерами применения. Пер. с англ. - М.: Конкорд, 1992.
8. А.В. Горстко Познакомьтесь с математическим моделированием. М.: Знание, 1991.
9. В.Ю. Киселёв, А.С. Пяртли, Т.Ф. Калугина Высшая математика. Первый семестр: Интерактивный компьютерный учебник / Иван. гос. энерг. ун-т. – Иваново, 2002.
10. А.М. Вендров CASE -технологии. Современные методы и средства проектирования информационных систем. М.: Финансы и статистика, 1998. 176 с.
11. Б.Я. Советов, С.А. Яковлев Моделирование систем. – М.: Высшая школа, 1985.
12. Р.В. Бочкова Методологические аспекты компьютерного эксперимента. // Учебный эксперимент в высшей школе, 1998.

ВОЛНОВАЯ И КВАНТОВАЯ ОПТИКА

Адиабатический подход для задачи о параболической квантовой яме

С.И. Виноцкий¹, А.А. Гусев¹, О. Чулуунбаатар¹, В.Л. Дербов²
Э.М. Казарян^{3,4}, А.А. Костанян^{3,4}, А.А. Саркисян^{3,4}

¹Объединённый институт ядерных исследований, Дубна

²Саратовский государственный университет, Саратов

³Российско-Армянский (Славянский) университет, Ереван

⁴Ереванский государственный университет, Ереван

Представлен адиабатический метод решения краевой задачи дискретного спектра для параболической квантовой ямы в присутствии водородоподобной примеси. Получены верхняя и нижняя оценки энергии основного состояния рассматриваемой системы при сдвиге центра кулоновского потенциала в заданном интервале изменения параметра к полученным ранее вариационным оценкам. Выполнено сравнение скорости сходимости адиабатического разложения решения по параметрическим базисам в цилиндрических и сферических координатах.

Введение

В работе [1] была рассмотрена оптическая абсорбция в основное состояние GaAs параболической квантовой ямы в присутствии водородоподобной примеси. Расчёт основного состояния параболической квантовой ямы был выполнен с помощью однопараметрической вариационной функции в цилиндрической системе координат и была получена верхняя оценка энергии этого состояния в зависимости от сдвига центра кулоновского потенциала. Исследование более сложных квантомеханических моделей приводит к решению краевых задач в нестандартной области конфигурационного пространства со сложной границей с помощью метода конечных элементов [2,3], или приведением к обыкновенным дифференциальным уравнениям методом Л.В. Канторовича [4], известного в физике как адиабатическое представление квантомеханических задач с быстрыми и медленными переменными [5]. В методе Канторовича базисные функции зависят от медленной переменной как от параметра и подчиняются краевым условиям которые учитывают все особенности исходной задачи, что обеспечивает эффективность его применения как при решении краевых задач в нестандартной области, например, в секторе круга в сочетании со смешанными краевыми условиями на границе области [5], так и при наличии сингулярных потенциалов [6]. Это обстоятельство определяет перспективы применения метода в исследовании квантомеханических моделей полупроводниковых наноструктур.

В данной работе представлена схема решения краевой задачи дискретного спектра для параболической квантовой ямы в адиабатическом представлении в цилиндрической и сферической системе координат. Получены верхняя и нижняя оценки энергии основного состояния рассматриваемой системы при сдвиге центра кулоновского потенциала в заданном интервале изменения параметра к полученным ранее вариационным оценкам. Показано, что скорость сходимости разложения искомого решения зависит от выбора параметризации адиабатического базиса с учётом особенностей исходной задачи.

Адиабатическое представление в цилиндрической системе координат

Уравнение Шредингера задачи о параболической квантовой яме в цилиндрической системе координат $(z, \rho, \phi) \in \mathbf{R}^3$ для волновой функции дискретного спектра $\psi(z, \rho, \phi) = \psi_{m_z}(z, \rho) \exp(im_z \phi) / \sqrt{2\pi}$ при фиксированном значении магнитного квантового числа m_z имеет вид [1]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{m_z^2}{\rho^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(z, \rho) \right] \psi_{m_z}(z, \rho) = E \psi_{m_z}(z, \rho).$$

Здесь E – энергия дискретного спектра задачи, $U(z, \rho)$ – потенциал квантовой ямы, заданный в виде суммы запирающего потенциала (конфаймента) $V_{conf}(z)$ по продольной переменной z и кулоновского потенциала:

$$U(z, \rho) = V_{conf}(z) - \frac{Ze^2}{\varepsilon_d \sqrt{(z - z_c)^2 + \rho^2}},$$

где $m^* = \beta m_e$ – приведённая масса, Z – приведённый кулоновский заряд, z_c – сдвиг кулоновского центра по переменной z , ε_d – относительная диэлектрическая проницаемость. Потенциал конфаймента выбран в виде осцилляторного потенциала $V(z)$ (ω – частота осцилляторного потенциала)

$$V_{conf}(z) = V(z) = \frac{m^* \omega^2}{2} z^2.$$

При фиксированном значении квантового числа m_z волновые функции $\psi_{m_z}(z, \rho) \equiv \psi_{m_z i}(z, \rho) \in W_2^1(\Omega)$ [7] дискретного спектра удовлетворяют условию ортогональности и нормировки

$$\langle \psi_{m_z i}(z, \rho) | \psi_{m_z j}(z, \rho) \rangle_{\Omega_z} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \psi_{m_z i}(z, \rho) \psi_{m_z j}(z, \rho) \rho d\rho dz = \delta_{ij}.$$

Перейдём к новым независимым переменным $\bar{\rho} = \rho / a_0^*$, $\bar{z} = z / a_0^*$ и введём обозначения $\bar{z}_c = z_c / a_0^*$, $2\bar{E} = E / R_0^*$, где $a_0^* = \varepsilon_d / (\beta) a_0$ и $R_0^* \equiv Ry^* = m^* e^{*4} / (2\hbar^2) = Ry \beta / (\varepsilon_d^2)$ – приведённые атомные единицы, а $m^* = \beta m_e$ – эффективная масса, $e^* = e / \sqrt{\varepsilon_d}$ – эффективный заряд, $a_0 = \hbar^2 / (m_e e^2)$, $\omega = \gamma \hbar / (m_e \beta L^2)$, $L = a_0^* \bar{L}$, $\bar{\omega} = \gamma \bar{L}^2$, $\omega = \hbar / (a_0^{*2} m^*) \bar{\omega}$, $Ry = m_e e^4 / (2\hbar^2)$.

В приведённой атомной системе единиц уравнение Шрёдингера принимает вид

$$\left[-\frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}} \bar{\rho} \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}} + \frac{m_z^2}{\bar{\rho}^2} - \frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2} + \bar{\omega}^2 (\bar{z})^2 - \frac{2Z}{\sqrt{(\bar{z} - \bar{z}_c)^2 + \bar{\rho}^2}} - 2\bar{E} \right] \psi_{m_z}(\bar{z}, \bar{\rho}) = 0, \quad (1)$$

где волновая функция $\psi_{m_z}(\bar{z}, \bar{\rho}) \equiv \psi_{m_z i}(\bar{z}, \bar{\rho}; z_c)$ при фиксированном m_z подчиняется краевым условиям границе области $\Omega_{\bar{z}, \bar{\rho}} = \Omega(\bar{z}, \bar{\rho})$

$$\lim_{\bar{\rho} \rightarrow 0} \bar{\rho} \frac{\partial \psi_{m_z}(\bar{z}, \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} = 0, \quad \text{если } m = 0, \quad \text{и } \psi_{m_z}(\bar{z}, 0) = 0, \quad \text{если } m \neq 0, \quad (2)$$

$$\lim_{\bar{z} \rightarrow \pm\infty} \psi_{m_z}(\bar{z}, \bar{\rho}) = 0 \quad \rightarrow \quad \psi_{m_z}(\bar{z}_{\min}, \bar{\rho}) = 0, \quad \psi_{m_z}(\bar{z}_{\max}, \bar{\rho}) = 0.$$

Волновые функции дискретного спектра при больших $\rho = \rho_{\max} \gg 1$ удовлетворяют, следующему из асимптотик решения краевому условию Дирихле

$$\lim_{\bar{\rho} \rightarrow +\infty} \bar{\rho} \psi_{m_z}(\bar{z}, \bar{\rho}) = 0 \quad \rightarrow \quad \psi_{m_z}(\bar{z}, \bar{\rho}_{\max}) = 0 \quad (3)$$

и дополнительному условию нормировки

$$(a_0^*)^3 \int_{\bar{z}_{\min}}^{\bar{z}_{\max}} \int_0^{\bar{\rho}_{\max}} \psi_{m_z i}(\bar{z}, \bar{\rho}) \psi_{m_z j}(\bar{z}, \bar{\rho}) \bar{\rho} d\bar{\rho} d\bar{z} = \delta_{ij}. \quad (4)$$

Решение задачи (1)–(4) ищем в виде разложения по набору однопараметрических функций $B_j(\bar{z}; \bar{\rho})$:

$$\psi_{m_z i}(\bar{z}, \bar{\rho}) = \sum_{j=1}^{j_{\max}} B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) \chi_{ji}(\bar{\rho}). \quad (5)$$

Здесь вектор-функции $\chi_{ji}(\bar{\rho})$ являются искомыми величинами, а базисные функции $B_j(\bar{z}; \bar{\rho})$, определяются как решения задачи на собственные значения:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2} + \bar{\omega}^2 \bar{z}^2 - \frac{2Z}{\sqrt{(\bar{z} - \bar{z}_c)^2 + \bar{\rho}^2}} \right] B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) = \bar{E}_j(\bar{\rho}) B_j(\bar{z}; \bar{\rho}). \quad (6)$$

Собственные функции $B_j(\bar{z}; \bar{\rho})$, при каждом фиксированном значении параметра $\bar{\rho} \in \mathbf{R}_+^1$, подчиняются краевым условиям Дирихле по переменной \bar{z} :

$$\lim_{\bar{z} \rightarrow \pm\infty} B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) = 0 \rightarrow B_j(\bar{z}_{\min}; \bar{\rho}) = 0, \quad B_j(\bar{z}_{\max}; \bar{\rho}) = 0, \quad (7)$$

и удовлетворяют условию ортогональности и нормировки на интервале $\Omega_{\bar{z}} = [\bar{z}_{\min}, \bar{z}_{\max}]$:

$$\langle B_i(\bar{z}; \bar{\rho}) | B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) \rangle_{\Omega_{\bar{z}}} = a_0^* \int_{\bar{z}_{\min}}^{\bar{z}_{\max}} B_i(\bar{z}; \bar{\rho}) B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) d\bar{z} = \delta_{ij}. \quad (8)$$

Заметим, что в силу сингулярного поведения одномерного кулоновского потенциала в окрестности $\bar{z} = \bar{z}_c$ собственные функции $B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) \in F_{\bar{\rho}} \sim L_2[z_{\min}, z_{\max}]$ задачи (6)–(8) при $\bar{\rho} = 0$ имеют лишь обобщённые частные производные первого порядка, т.е. принадлежат пространству Соболева $B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) \in \dot{W}_2^1[\bar{z}_{\min}, \bar{z}_{\max}]$ [7]. При $\bar{\rho} \rightarrow +\infty$ собственные функции $B_j(\bar{z}; \bar{\rho})$ в области $\Omega_{as} : \frac{\bar{z}^2}{\bar{\rho}^2} \ll 1$ выражаются через собственные функции одномерного осциллятора $B_j^{(0)}(\bar{z}; \bar{\rho} \rightarrow \infty) \equiv B_j^{(0)}(\bar{z})$ от масштабированной переменной ξ : $\bar{z} = a_{\bar{\omega}} \xi$, где $a_{\bar{\omega}} = (\bar{\omega})^{-1/2}$, нормированные условием (8):

$$B_j^{(0)}(\bar{z}) = \frac{1}{(a_0^*)^{1/2} (a_{\bar{\omega}})^{1/2} \pi^{1/4} (2^n n!)^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\bar{z}}{a_{\bar{\omega}}}\right)^2\right) H_n\left(\frac{\bar{z}}{a_{\bar{\omega}}}\right),$$

где H_n – полиномы Эрмита, а собственные значения $\bar{E}_j(\bar{\rho} \rightarrow \infty) = \bar{E}_j^{th}$ выражаются через соответствующие собственные значения энергии одномерного осциллятора $\bar{E}_j^{th} = \bar{\omega}(2j-1) = \bar{\omega}(2n+1)$, $j = n+1 = 1, 2, \dots, j_{\max}$ ($n = j-1 = 0, 1, \dots, j_{\max}-1$). Данное обстоятельство следует из того факта, что при $\bar{\rho} \rightarrow \infty$ значение поправки $\Delta \bar{E}_j(\bar{\rho} \rightarrow \infty)$ к собственным значениям \bar{E}_j^{th} , вычисленное по асимптотическим базисным функциям, имеет порядок малости

$$\Delta \bar{E}_j(\bar{\rho} \rightarrow \infty) = -\frac{2Z}{\bar{\rho}} \int_{\bar{z}_{\min}}^{\bar{z}_{\max}} B_j^{(0)}(\bar{z}; \bar{\rho} \rightarrow \infty) \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{(\bar{z} - \bar{z}_c)^2}{\bar{\rho}^2}}} B_j^{(0)}(\bar{z}; \bar{\rho} \rightarrow \infty) d\bar{z} = O(\bar{\rho}^{-3}).$$

В результате замены переменной $\bar{z}' = \bar{z} - \bar{z}_c$ задача на собственные значения (6) принимает вид:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \bar{z}'^2} + \bar{\omega}^2 (\bar{z}' + \bar{z}_c)^2 - \frac{2Z}{\sqrt{\bar{z}'^2 + \bar{\rho}^2}} \right] \Phi_j(\bar{z}'; \bar{\rho}) = \bar{E}_j(\bar{\rho}) \Phi_j(\bar{z}'; \bar{\rho}). \quad (9)$$

Собственные функции $\Phi_j(\bar{z}'; \bar{\rho}) = \exp(-i\bar{z}_c \bar{p}_{\bar{z}}) B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) = \exp(\bar{z}_c \frac{d}{d\bar{z}}) B_j(\bar{z}; \bar{\rho})$ образуют полный ортогональный базис, подчиняются условию симметрии $B_j(\bar{z}; \bar{\rho}, \bar{z}_c) = \exp(i\pi \nu_{m,q}) B_j(-\bar{z}; \bar{\rho}, -\bar{z}_c) = 0$, где $\nu_{m,q}$ – вещественная фаза, q – число нулей на $\bar{z} \in \mathbf{R}$, причем $\bar{E}_j(\bar{\rho}, \bar{z}_c) = \bar{E}_j(\bar{\rho}, -\bar{z}_c)$, и краевым условиям Дирихле по переменной \bar{z}' при каждом фиксированном значении параметра $\bar{\rho} \in \mathbf{R}_+^1$, которые аппроксимируют асимптотические условия $\lim_{\bar{z} \rightarrow \pm\infty} B_j(\bar{z}; \bar{\rho}) = 0$:

$$\Phi_j(\bar{z}'_{\min}; \bar{\rho}) = 0, \quad \Phi_j(\bar{z}'_{\max}; \bar{\rho}) = 0, \quad \bar{z}'_{\min} = \bar{z}_{\min} - \bar{z}_c, \quad \bar{z}'_{\max} = \bar{z}_{\max} - \bar{z}_c \quad (10)$$

и удовлетворяют условию ортогональности и нормировки на интервале $\Omega_{\bar{z}'} = [\bar{z}'_{\min} = \bar{z}_{\min} - \bar{z}_c, \bar{z}'_{\max} = \bar{z}_{\max} - \bar{z}_c]$:

$$\langle \Phi_i(\bar{z}'; \bar{\rho}) | \Phi_j(\bar{z}'; \bar{\rho}) \rangle_{\Omega_{\bar{z}'}} = a_0^* \int_{\bar{z}'_{\min}}^{\bar{z}'_{\max}} \Phi_i(\bar{z}'; \bar{\rho}) \Phi_j(\bar{z}'; \bar{\rho}) d\bar{z}' = \delta_{ij}. \quad (11)$$

После вариации соответствующего функционала Рэля-Ритца [5] с использованием разложения (5), уравнение (1) сводится к системе из j_{\max} обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка относительно неизвестных функций $\chi(\rho) \equiv \chi^{(i)}(\rho)$:

$$\left(-\frac{1}{\bar{\rho}^{d-1}} \mathbf{I} \frac{d}{d\bar{\rho}} \bar{\rho}^{d-1} \frac{d}{d\bar{\rho}} + \mathbf{V}(\bar{\rho}) + \mathbf{Q}(\bar{\rho}) \frac{d}{d\bar{\rho}} + \frac{1}{\bar{\rho}^{d-1}} \frac{d}{d\bar{\rho}} \bar{\rho}^{d-1} \mathbf{Q}(\bar{\rho}) - 2\bar{E} \mathbf{I} \right) \chi(\bar{\rho}) = 0. \quad (12)$$

Здесь $d = 2$ – размерность пространства, \mathbf{I} , $\mathbf{V}(\bar{\rho})$ и $\mathbf{Q}(\bar{\rho})$ – матрицы размерностью $j_{\max} \times j_{\max}$, элементы которых определяются соотношениями

$$\begin{aligned} V_{ij}(\bar{\rho}) &= H_{ij}(\bar{\rho}) + \frac{\bar{E}_i(\bar{\rho}) + \bar{E}_j(\bar{\rho})}{2} \delta_{ij} + \frac{m_z^2}{\bar{\rho}^2} \delta_{ij}, \quad I_{ij} = \delta_{ij}, \\ H_{ij}(\bar{\rho}) &= H_{ji}(\bar{\rho}) = \left\langle \frac{\partial B_i(\bar{z}'; \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} \middle| \frac{\partial B_j(\bar{z}'; \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} \right\rangle_{\Omega_{\bar{z}'}} , \\ Q_{ij}(\bar{\rho}) &= -Q_{ji}(\bar{\rho}) = - \left\langle B_i(\bar{z}'; \bar{\rho}) \middle| \frac{\partial B_j(\bar{z}'; \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} \right\rangle_{\Omega_{\bar{z}'}} . \end{aligned} \quad (13)$$

Решения дискретного спектра в силу (2)–(4) подчиняются асимптотическим краевым условиям и условиям ортонормировки

$$\begin{aligned} \lim_{\bar{\rho} \rightarrow 0} \bar{\rho}^{d-1} \frac{d\chi(\bar{\rho})}{d\bar{\rho}} &= 0, \quad \text{если } m_z = 0, \quad \text{и } \chi(0) = 0, \quad \text{если } m_z \neq 0, \\ \lim_{\bar{\rho} \rightarrow \infty} \bar{\rho}^{d-1} \chi^{(i)}(\bar{\rho}) &= 0 \quad \rightarrow \quad \chi^{(i)}(\bar{\rho}_{\max}) = 0, \\ \int_0^{\bar{\rho}_{\max}} \bar{\rho}^{d-1} (\chi^{(i)}(\bar{\rho}))^T \chi^{(j)}(\bar{\rho}) d\bar{\rho} &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (14)$$

В силу линейности уравнения (9) (или (6)) и однородности граничных условий (10) (или (7)), знак фазы базисных функций произвольный. Поэтому знак фазы в точке \bar{z}'_{\min} фиксировался условием

$$\left. \frac{\partial}{\partial \bar{z}'} \Phi_j(\bar{z}'; \bar{\rho}) \right|_{\bar{z}' = \bar{z}'_{\min}} > 0,$$

что необходимо при вычислении интегралов (12) от базисных функций и их производных по параметру $\bar{\rho}$, т.е. переменных коэффициентов в уравнении (13).

Адиабатическое представление в сферической системе координат

В приведённой атомной системе единиц, уравнение Шредингера (1) в сферических координатах $(\bar{r}, \eta = \cos \theta, \phi)$ приобретает вид

$$\left(-\frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{r}^2 \frac{\partial}{\partial \bar{r}} + \frac{1}{\bar{r}^2} (\hat{A}(c) + c^2 + f) - \frac{2Z}{\bar{r}} \right) \psi_{m_z}(\bar{r}, \eta) = 2\bar{E} \psi_{m_z}(\bar{r}, \eta). \quad (15)$$

Здесь $\hat{A}(c) \equiv A(c, b)$ – оператор угловых функций, которые при $b = 0$ соответствуют вытянутым сфероидальным функциям [8]

$$\hat{A}(c) = -\frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{m_z^2}{1 - \eta^2} + c^2 (\eta^2 - 1) - b\eta,$$

где $c = \bar{\omega} \bar{r}^2$, $b = -2\bar{\omega}^2 \bar{z}_c \bar{r}^3$ и $f = (\bar{\omega} \bar{z} \bar{r})^2$ – параметры, зависящие от $\bar{\omega}$, z_c и $\bar{r} \in \mathbf{R}_+^1$.

Волновые функции $\psi_{m_z}(\bar{r}, \eta, b) \equiv \psi_{m_z}(\bar{r}, \eta, b) \equiv \psi_{m_z}(\bar{r}, \eta, \bar{z}_c)$ при фиксированном m_z подчиняются краевым условиям на границе области $\Omega_{\bar{r}, \eta} = \Omega(\bar{r}, \eta)$

$$\lim_{\eta \rightarrow \pm 1} (1 - \eta^2) \frac{\partial \psi_{m_z}(\bar{r}, \eta)}{\partial \eta} = 0, \text{ если } m_z = 0, \text{ и } \psi_{m_z}(\bar{r}, \pm 1) = 0, \text{ если } m_z \neq 0,$$

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow 0} \bar{r}^2 \frac{\partial \psi_{m_z}(\bar{r}, \eta)}{\partial \bar{r}} = 0.$$

При больших $\bar{r} = \bar{r}_{\max} \gg 1$, волновые функции дискретного спектра подчиняются следующему из асимптотик решения краевому условию Дирихле

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow +\infty} \bar{r}^2 \psi_{m_z}(\bar{r}, \eta) = 0 \rightarrow \psi_{m_z}(\bar{r}_{\max}, \eta) = 0,$$

а также условию ортогональности и нормировки

$$(a_0^*)^3 \int_0^{\bar{r}_{\max}} \int_{-1}^1 \psi_{m_z i}(\bar{r}, \eta) \psi_{m_z j}(\bar{r}, \eta) \bar{r}^2 d\eta d\bar{r} = \delta_{ij}.$$

Решение задачи (15) при фиксированном m_z ищем в виде разложения по набору однопараметрических функций $\Phi_j(\eta; \bar{r}) \equiv \Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r})$:

$$\psi_{m_z i}(\bar{r}, \eta) = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r}) \chi_{ji}(\bar{r}). \quad (16)$$

Здесь вектор-функции $\chi_{ji}(\bar{r})$ являются искомыми величинами, а базисные функции $\Phi_j(\eta; \bar{r}) \in F_{\bar{r}} \sim L_2[-1, 1]$ определяются как набор регулярных решений задачи на собственные значения:

$$\hat{A}(c) \Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r}) = \bar{E}_j(\bar{r}) \Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r}). \quad (17)$$

Собственные функции $\Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r}) \equiv \Phi_{m_z j}(\bar{r}, \eta, z_c)$ при фиксированном m_z подчиняются условию симметрии $\Phi_{m_z j}(\bar{r}, \eta, z_c) = \exp(i\pi \nu_{m_z q}) \Phi_{m_z j}(\bar{r}, -\eta, -z_c)$, где $\nu_{m_z q}$ – вещественная фаза, q – число нулей на $\eta \in [-1, 1]$, причём $\bar{E}_j(\bar{r}, z_c) = \bar{E}_j(\bar{r}, -z_c)$, и краевым условиям по переменной η , аналогичным тем, которые наложены на волновую функцию $\psi_j(\eta, \bar{r})$ при каждом фиксированном значении параметра $\bar{r} \in \mathbf{R}_+^1$

$$\lim_{\eta \rightarrow \pm 1} (1 - \eta^2) \frac{\partial \Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r})}{\partial \eta} = 0, \text{ если } m_z = 0, \text{ и } \Phi_{m_z j}(\bar{r}, \pm 1) = 0, \text{ если } m_z \neq 0, \quad (18)$$

а также условию ортогональности и нормировки на интервале $\Omega_{\eta} = [-1, 1]$:

$$\left\langle \Phi_{m_z i}(\eta; \bar{r}) \mid \Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r}) \right\rangle_{\Omega_{\eta}} = \int_{-1}^1 \Phi_{m_z i}(\eta; \bar{r}) \Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r}) d\eta = \delta_{ij}. \quad (19)$$

После вариации соответствующего функционала Рэлея-Ритца [5,6] с использованием разложения (16), уравнение (15) сводится к системе из j_{\max} обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка относительно неизвестных функций $\chi(\bar{r}) \equiv \chi^{(i)}(\bar{r})$:

$$\left(-\frac{1}{\bar{r}^{d-1}} \mathbf{I} \frac{d}{d\bar{r}} \bar{r}^{d-1} \frac{d}{d\bar{r}} + \frac{\mathbf{U}(\bar{r})}{\bar{r}^2} + \mathbf{Q}(\bar{r}) \frac{d}{d\bar{r}} + \frac{1}{\bar{r}^{d-1}} \frac{d \bar{r}^{d-1} \mathbf{Q}(\bar{r})}{d\bar{r}} - 2\bar{E} \mathbf{I} \right) \chi(\bar{r}) = 0. \quad (20)$$

Здесь $d = 3$ – размерность пространства, \mathbf{I} , $\mathbf{U}(\bar{r})$ и $\mathbf{Q}(\bar{r})$ матрицы размерностью $j_{\max} \times j_{\max}$, элементы которых определяются соотношениями с переопределением $\mathbf{V}(\bar{r})$ на $\mathbf{U}(\bar{r})$ с добавлением кулоновского потенциала $-2Z\bar{r} \delta_{ij}$ и дополнительным делением на \bar{r}^2 , связанным с определением $\hat{A}(c)$:

$$U_{ij}(\bar{r}) = \bar{r}^2 H_{ij}(\bar{r}) + \frac{\bar{E}_i(\bar{r}) + \bar{E}_j(\bar{r})}{2} \delta_{ij} - (c^2 + f + 2Z\bar{r}) \delta_{ij} \quad I_{ij} = \delta_{ij},$$

$$H_{ij}(\bar{r}) = H_{ji}(\bar{r}) = \left\langle \frac{\partial \Phi_i(\eta; \bar{r})}{\partial \bar{r}} \mid \frac{\partial \Phi_j(\eta; \bar{r})}{\partial \bar{r}} \right\rangle_{\Omega_{\eta}}, \quad (21)$$

$$Q_{ij}(\bar{r}) = -Q_{ji}(\bar{r}) = - \left\langle \Phi_i(\eta; \bar{r}) \left| \frac{\partial \Phi_j(\eta; \bar{r})}{\partial \bar{r}} \right. \right\rangle_{\Omega_\eta}.$$

Заметим, что в силу линейности уравнения (17) и однородности граничных условий (18) знак фазы базисных функций $\Phi_j(\eta; \bar{r})$ произвольный. Поэтому знак фазы в точке $\eta = -1$ фиксировался условием

$$\left. \frac{\partial}{\partial \eta} \Phi_{m_z j}(\eta; \bar{r}) \right|_{\eta=-1} > 0,$$

что необходимо при вычислении интегралов (21) от базисных функций и их производных по параметру \bar{r} , т.е. переменных коэффициентов в уравнении (20).

Решения дискретного спектра подчиняются асимптотическим краевым условиям и условию ортонормировки

$$\lim_{\bar{\rho} \rightarrow 0} \bar{r}^{d-1} \frac{d\chi(\bar{r})}{d\bar{r}} = 0, \quad \lim_{\bar{r} \rightarrow \infty} \bar{r}^{d-1} \chi^{(i)}(\bar{r}) = 0 \quad \rightarrow \quad \chi^{(i)}(\bar{r}_{\max}) = 0,$$

$$\int_0^{\bar{\rho}_{\max}} \bar{r}^{d-1} \left(\chi^{(i)}(\bar{r}) \right)^T \chi^{(j)}(\bar{r}) d\bar{r} = \delta_{ij}. \quad (22)$$

Анализ численных результатов и обсуждение

При решении краевых задач (12)–(14) и (20)–(22) вычисляются собственные функции $\chi(\bar{\rho})$ и $\chi(\bar{r})$, а также соответствующие собственные значения энергии $2\bar{E}$, через которые выражаются значения полной энергии E в приведённых ридбергах $E/R_0^* = 2\bar{E}$ и относительная энергия $\bar{\varepsilon}_i = 2\bar{E} - \bar{E}_i(\infty)$, отсчитанная относительно порога $\bar{E}_i(\infty) = \bar{E}_i^{th}$, а также энергия связи $\bar{\varepsilon}_i^B = -(2\bar{E} - \bar{E}_i(\infty))$ или $E_B/R_0^* = -(2\bar{E}(\bar{z}_c) - \bar{E}_i(\infty))$. Для GaAs используем следующие значения параметров $a_0^* = 102 \text{ \AA}$, $R_0^* = 5.2 \text{ meV}$, $\beta = 0.067$, $\varepsilon_d = 13.18$, $L = 102 \text{ \AA}$, $\gamma = 3$.

Расчёты проводились при значении параметров $Z = 1$, $\bar{\omega} = 3$, $m_z = 0$ и $\bar{z}_c \in [-0.5, 0.5]$ с помощью пакета программ, созданного на основе программы KANTBP [5], реализующей метод конечных элементов решения краевых задач (6)–(8) (или (9)–(11)) и (17)–(19) на сетках $\Omega_{\bar{z}} = \{-12(70) - 5(100) - 1(200)1(100)5(70)12\}$ и $\Omega_\eta = \{-1(800)1\}$ с лагранжевыми элементами порядка $p = 4$ между узлами, соответственно (в скобках указано количество элементов). А для решения задач (12)–(14) и (20)–(22) использовалась конечноэлементная сетка $\Omega_{\bar{\rho}} = \Omega_{\bar{r}} = \{0(200)1(200)5(200)100\}$ с лагранжевыми элементами порядка $p = 4$ между узлами. $\bar{\rho} = \bar{\rho}_{\max}$.

Как следует из теоремы [9], для основного состояния адиабатическое приближение ($j_{\max} = 1$) даёт верхнюю оценку к энергии, а в так называемом грубом адиабатическом приближении, когда пренебрегают диагональной адиабатической положительной поправкой $H_{jj}(\bar{\rho}) = 0$ – нижнюю оценку по энергии. Соответствующие обратные оценки значения энергии связи E_B/R_0^* , вычисленные в цилиндрических и сферических координатах, приведены в Таблице. Из Таблицы следует, что эти значения являются верхними и нижними оценками энергии связи из вариационного расчёта, выполненного в работе [1]. Соответствующие обратные нижние оценки энергии связи при увеличении числа j_{\max} однопараметрических базисных функций, позволяет численно исследовать скорость сходимости используемого метода решения исходной краевой задачи в двумерной области. Как видно из Таблицы, нижняя оценка энергии связи, вычисленная в цилиндрических координатах при $j_{\max} = 4$, наиболее близка к вариационному расчёту. Это связано с тем, что в вариационном расчёте при всех значениях $\bar{\rho} \in \mathbf{R}_1^+$ использовалась функция $B_1^{(0)}$ основного состояния осциллятора с пороговой энергией $\bar{E}_1^{th} = \bar{\omega}$, соответствующая

однопараметрической базисной функции $B_1(\bar{z}; \bar{\rho} \rightarrow \infty)$ при $\bar{\rho} \rightarrow \infty$. Из Таблицы видно, что скорость сходимости по числу базисных функций в сферической параметризации (17), существенно выше, чем в цилиндрической (6), (9). Это обстоятельство связано с наличием сингулярного поведения кулоновского потенциала, которое при выборе базиса в цилиндрической параметризации приводит к решению задачи в классе обобщённых функций из пространства Соболева W_2^1 .

Таблица.

Зависимость вычисленной энергии связи $E_B/R_0^* = -(2\bar{E}(\bar{z}_c) - \bar{E}_i(\infty))$ от числа базисных функций j_{\max} , а также в грубом адиабатическом приближении (Γ) и её сравнение с вариационным расчётом [1] (B)

	j_{\max}	$\bar{z}_c = 0$	$\bar{z}_c = \pm 0.2$	$\bar{z}_c = \pm 0.3$	$\bar{z}_c = \pm 0.5$
цилиндрические координаты	Γ	1.86807	1.80379	1.72781	1.51517
	1	1.53006	1.44930	1.35848	1.13252
	4	1.71971	1.67525	1.60682	1.40688
	8	1.77801	1.71637	1.63800	1.42465
	12	1.79548	1.72927	1.64846	1.43391
	16	1.80389	1.73567	1.65399	1.43763
	20	1.80878	1.73948	1.65764	1.43958
	24	1.81194	1.74201	1.66020	1.44081
сферические координаты	Γ	2.04328	2.00216	1.94853	1.77774
	1	1.75493	1.62950	1.50485	1.23289
	2	1.75493	1.69037	1.61395	1.40265
	4	1.82171	1.75050	1.66764	1.44490
	6	1.82758	1.75567	1.67215	1.44803
	8	1.82773	1.75581	1.67228	1.44813
	10	1.82774	1.75582	1.67229	1.44814
	B	1.72040	1.63506	1.54708	1.32406

Заклучение

В работе представлена схема решения краевой задачи дискретного спектра для параболической квантовой ямы в адиабатическом представлении. Получены верхняя и нижняя оценки энергии основного состояния рассматриваемой системы при сдвиге центра кулоновского потенциала в заданном интервале изменения параметра к полученным ранее вариационным оценкам. Показано, что скорость сходимости разложения искомого решения зависит от выбора подходящей параметризации адиабатического базиса с учётом особенностей исходной задачи. Представленные результаты позволяют оценить эффективность метода и разработанного пакета программ для исследования моделей полупроводниковых наноструктур. Дальнейшее развитие метода и пакета программ связано с решением квазидвумерных краевых задач дискретного и непрерывного спектра, необходимых для вычисления скоростей оптических переходов.

Работа выполнена в рамках протокола о сотрудничестве ОИЯИ–ЕГУ № 3720 от 26.05.2006 и национальной программой республики Армения «Полупроводниковая микро- и наноэлектроника», а также частично поддержана РФФИ (гранты 07-01-00660 и 08-01-00604) и CRDF–NFSAT (грант UC-06/07).

Литература

1. Е.М. Kazaryan, А.А. Kostanyan, Н.А. Sarkisyan. Impurity optical absorption in parabolic quantum well. // Physica E, 2005. v. 28 pp. 423-430.
2. H.Voss Numerical calculation of the electronic structure for three-dimensional quantum dots// Computer Physics Communications. – 2006. – 174. – pp. 441-446.
3. W. Wang, T.-M. Hwang, J.-C. Jang A second-order finite volume scheme for three dimensional truncated pyramidal quantum dot. // Computer Physics Communications. 2006. v. 174. pp. 371-385.
4. Л.В. Канторович, В.М. Крылов. Приближенные методы высшего анализа. Л., Гостехиздат, 1952.

5. O. Chuluunbaatar, A.A. Gusev, A.G. Abrashkevich, et al. KANTBP: A program for computing energy levels, reaction matrix and radial wave functions in the coupled-channel hyperspherical adiabatic approach. // Comput. Phys. Commun., 2007, v. 177, pp. 649–675.
6. O. Chuluunbaatar, A.A. Gusev, V.P.Gerd, et al. POTHMF: A program for computing potential curves and matrix elements of the coupled adiabatic radial equations for a hydrogen-like atom in a homogeneous magnetic field. // Comput. Phys. Commun., 2008, v. 178, pp. 301–330.
7. А.Н. Тихонов, А.А. Самарский Уравнения математической физики М. Наука, 1999, С. 777–790.
8. M. Abramovits and I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions Dover, New York, 1972.
9. Ф.Д. Братцев. Об энергии основного состояния молекулы в адиабатическом приближении. // ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 570-572.

Исследование аномально больших логарифмических вкладов при решении задачи об отдаче ядра квазипотенциальным методом

О.А. Бойкова, Н.А. Бойкова, С.В. Клещевская, Ю.Н. Тюхтяев
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Суть явления отдачи – учет конечности массы ядра. Характеристика конечности массы – параметр отношения масс частиц $\beta = m_1/m_2$ (для водорода – $5,446170232(12) \cdot 10^{-4}$, для мюония – $4,83633210(15) \cdot 10^{-3}$). Пусть $\beta = 0$, тогда масса ядра бесконечна – это однозначная задача о движении частицы массы m . Если $\beta = 1$, то это позитроний, а если $0 < \beta \ll 1$, то это водород и водородоподобные атомы. Отдачу ядра можно исследовать лишь с помощью двухчастичного уравнения.

Важным результатом исследования эффектов отдачи в водородоподобном атоме является возможность более точного определения фундаментальных мировых констант (постоянных тонкой структуры, Ридберга и др.). Для обоснования рекомендуемого значения величины постоянной Ридберга CODATE [1] привлекла и одну из наших предыдущих работ [2].

Роль фундаментальных физических констант в науке и технике неочевидна, но, тем не менее, очень важна. Чтобы можно было сравнить результаты разных исследований или перевести конструкторские разработки в готовые изделия, необходимо иметь эталоны измеряемых величин с погрешностями, меньшими, чем допустимая погрешность результатов. Кроме точности определения эталона во внимание принимается доступность эталонов и стабильность эталонов во времени и пространстве. Выбор, сравнение и сопоставление эталонов – важная и сложная задача, которую решает Международный комитет мер и весов.

Переход от механических эталонов к атомным и квантовым эталонам оказался связан с задачей определения значений физических констант с высокой точностью.

Неточность в определении значения фундаментальных констант может привести к серьезным последствиям. В 70-х годах такая ситуация имела место в сверхтонкой структуре уровней энергии водорода, на переходах между которыми работает водородный лазер. Расхождение теоретических и экспериментальных значений частоты этого перехода было намного больше, чем ошибка эксперимента.

На повторение экспериментальных измерений были потрачены огромные средства – уже тогда планировался переход к квантовым эталонам, одним из которых мог стать эталон частоты водородного лазера. Поскольку при повторении экспериментальных измерений, новые результаты практически совпали с предыдущими, версия об ошибке экспериментаторов была отброшена.

В квантовой электродинамике водородоподобные системы выделяются тем, что позволяют провести теоретическое описание с высочайшей степенью точности и экспериментально изучить спектры таких систем. Наличие всего двух заряженных взаимодействующих частиц приводит к необходимости учесть в качестве основного только электромагнитное взаимодействие. Тонкое и сверхтонкое расщепление есть чисто квантовоэлектродинамические эффекты, отсутствующий в классической электродинамике и полностью описываемый квантовой электродинамикой (КЭД). Таким образом появляется возможность на достаточно простой модели проверить методы квантовой теории с высочайшей точностью и получить высокоточное значение фундаментальных физических констант.

Основное уравнение квазипотенциального подхода имеет вид

$$(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p})\Psi_E(\bar{q}) = \int \frac{V(\bar{p}, \bar{q}, E)}{(2\pi)^3} \Psi_E(\bar{q}) d^3q \quad (1)$$

где $\Psi_E(\bar{q})$ – волновая функция, E – собственное значение полной энергии, $\varepsilon_{ip} = \sqrt{p^2 + m_i^2}$, $i=1,2$, m_i – масса i -ой частицы водородоподобного атома; квазипотенциал $V(\bar{p}, \bar{q}, E)$ представляется в виде $V = T_+(I + FT_+)^{-1}$, операция $(\dots)_+ = u_1^* u_2^* \gamma_{10} \gamma_{20} (\dots) u_1 u_2$ означает проектирование на состояния с положительными энергиями, u_i – дираковский биспинор, записанный в двухкомпонентной форме, γ_{i0} – матрицы Дирака, амплитуда рассеяния $T(\bar{p}, \bar{q}, E) = T(\bar{p}, \bar{q}, p_0, q_0, E)|_{p_0=q_0=0}$, $F^{-1} = (2\pi)^3 \delta^3(\bar{p} - \bar{q})(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p})$. Параметры \bar{p} , \bar{q} , E можно считать независимыми.

Используя обычное разложение амплитуды рассеяния T в ряд по степеням постоянной тонкой структуры α

$$T_+ = T_+^{(2)} + T_+^{(4)} + \dots \quad (2)$$

получим

$$V = T_+(1 - FT_+ + FT_+FT_+ - \dots) \quad (3)$$

или в низших порядках теории возмущений

$$V = V^{(2)} + V^{(4)} = T_+^{(2)} + T_+^{(4)} - T_+^{(2)}FT_+^{(2)} \quad (4)$$

$$\text{Отсюда } V^{(2)} = T_+^{(2)}, V^{(4)} = T_+^{(4)} - T_+^{(2)}FT_+^{(2)} \quad (5)$$

Амплитуда рассеяния строится с помощью Фейнмановской диаграммной техники. В случае кулоновской калибровки

$$T_+^{(2)} = (K_c)_+ + (K_T)_+ \quad (6)$$

где ядра $(K_c)_+$ и $(K_T)_+$ описывают обмен одним кулоновским и одним поперечным фотонами соответственно. А двухфотонные взаимодействия с амплитудой $T_+^{(4)} = (T_{par})_+^{(4)} + (T_{cr})_+^{(4)}$ представляются диаграммами двух типов (рис.1 и рис.2):

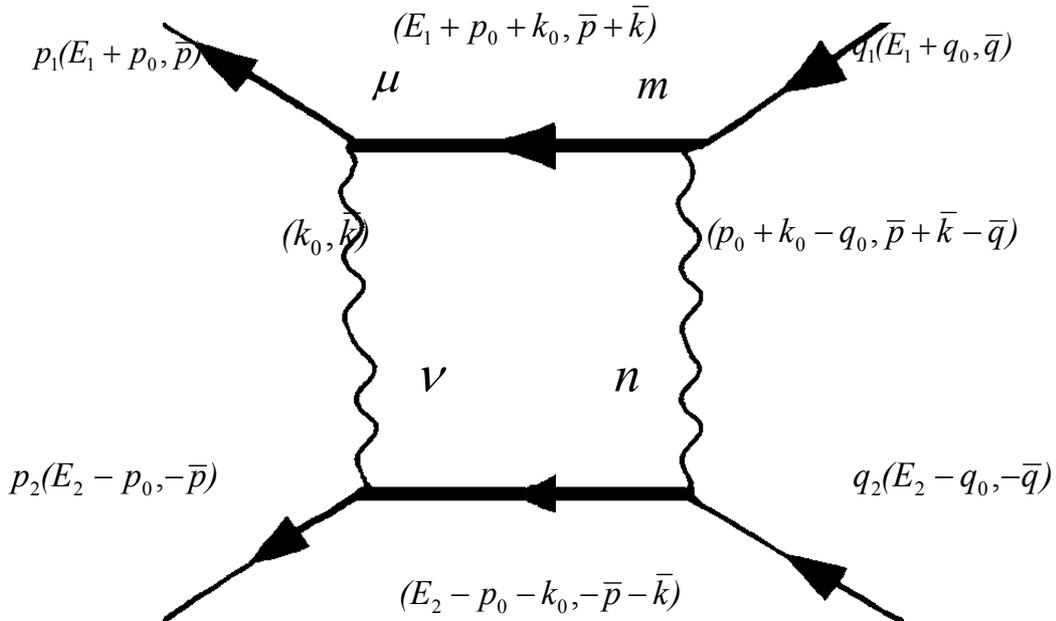


Рис.1. Диаграмма параллельного обмена.

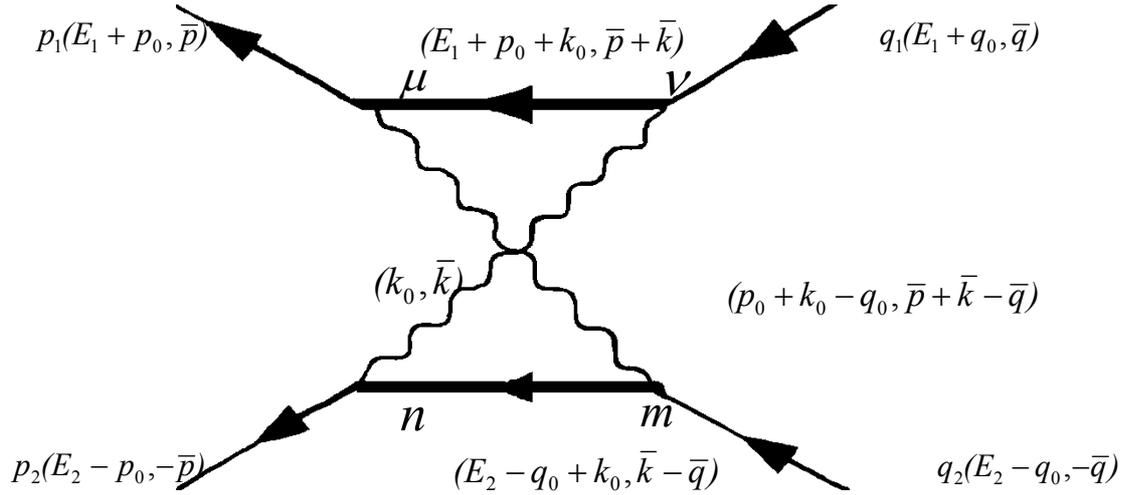


Рис.2. Диаграмма перекрестного обмена.

Запишем квазипотенциал (4) в виде

$$V = V_{1\gamma} + V_{2\gamma} + \dots \quad (7)$$

где величины $V_{1\gamma}$ и $V_{2\gamma}$ соответствуют одно- и двухфотонному обмену.

В свою очередь из потенциала однофотонного обмена удобно выделить явно кулоновский потенциал $v_c(\bar{p}, \bar{q}) = \frac{4\pi\alpha}{(\bar{p} - \bar{q})^2}$ (как исходное приближение)

$$V_{1\gamma} = T_+^{(2)} = v_c + \Delta V_{1\gamma} \quad (8)$$

Потенциал двухфотонного обмена определяется следующим образом

$$V_{2\gamma} = T_+^{(4)} - V_{1\gamma} G_f V_{1\gamma} \quad (9)$$

где G_f – функция Грина свободных частиц.

Теория возмущений для исследования эффектов отдачи в водородоподобных атомах такова, что члены ряда по константе тонкой структуры α зависят от параметра отношения масс частиц β . В качестве примера обсудим вычисление логарифмической по α поправки шестого порядка по константе тонкой структуры к тонкому сдвигу уровней энергии водородоподобных атомов.

Сначала проанализируем выражение для квазипотенциала, отвечающего однофотонному взаимодействию частиц.

В первую очередь рассмотрим кулоновскую часть взаимодействия (слагаемые, отвечающие за сверхтонкий сдвиг, опущены).

$$\begin{aligned} \Delta E_C = & \langle \varphi_C^*(\bar{p}) | (K_C)_+ - v_c | \varphi_C(\bar{q}) \rangle = \langle \varphi_C^* | v_c N_p N_q \left(1 + \frac{\bar{p}\bar{q}}{M_{1p}M_{1q}} + \frac{\bar{p}\bar{q}}{M_{2p}M_{2q}} \right. \\ & \left. + \frac{(\bar{p}\bar{q})^2}{M_{1p}M_{1q}M_{2p}M_{2q}} \right) - v_c | \varphi_C(\bar{q}) \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

где $\varphi_C(\bar{q}) N_p = N_{m_1p} N_{m_2p}$ – кулоновская волновая функция, $N_{m_i p} = \sqrt{\frac{M_{ip}}{2\varepsilon_{ip}}}$, $M_{ip} = \varepsilon_{ip} + m_i$, $i = 1, 2$.

Воспользуемся разложением радикалов ε_{ip} и нормировочных множителей N_{m_1p} по степеням \bar{p}^2/m_i^2 :

$$\varepsilon_{ip} = m_i \left(1 + \frac{p^2}{2m_i^2} - \frac{p^4}{8m_i^4} + \dots\right), \quad N_{m_i p} = 1 - \frac{p^2}{8m_i^2} + \frac{11p^4}{128m_i^4} - \dots \quad (11)$$

Тогда с точностью до членов порядка $\alpha^6 \ln \alpha^{-1}$ мы имеем право записать

$$\begin{aligned} [(K_C)_+ - v_C]^{lead} &= \frac{\pi\alpha}{2} \left(\frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{m_2^2}\right) - 4\pi\alpha \left\{ \frac{(\bar{p} - \bar{q})^2}{64m_1^2 m_2^2} + \frac{3}{64} \left(\frac{1}{m_1^4} + \frac{1}{m_2^4}\right) (p^2 + q^2) \right\} - \\ &- \frac{5}{32} \frac{\pi\alpha}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \left(\frac{1}{m_1^4} + \frac{1}{m_2^4}\right) (p^2 - q^2)^2 \end{aligned} \quad (12)$$

Выражение с точностью до $\alpha^6 \ln \alpha^{-1}$ совпадает потенциалом исследовавшимся в работе [3]:

$$V_C(\bar{p}, \bar{q}) = V_C^{(2)}(\bar{p}, \bar{q}) + V_C^{(4)}(\bar{p}, \bar{q})$$

где $V_C^{(2)}(\bar{p}, \bar{q})$ с – часть ядра Брейта, позволяющая вычислять поправки, пропорциональные α^4 ,

$$\begin{aligned} V_C^{(4)}(\bar{p}, \bar{q}) &= -4\pi\alpha \left\{ \frac{(\bar{p} - \bar{q})^2}{64m_1^2 m_2^2} + \frac{3}{64} \left(\frac{1}{m_1^4} + \frac{1}{m_2^4}\right) (p^2 + q^2) \right\} - \\ &- \frac{5}{32} \frac{\pi\alpha}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \left(\frac{1}{m_1^4} + \frac{1}{m_2^4}\right) (p^2 - q^2)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

Соответствующий сдвиг, пропорциональный $\alpha^6 \ln \alpha^{-1}$, записывается в виде

$$\delta E'_C = \langle \varphi_C^*(\bar{p}) | V_C^{(4)}(\bar{p}, \bar{q}) | \varphi_C(\bar{q}) \rangle = \varepsilon \mu^2 \frac{5}{4} \left(\frac{m_1}{m_2^3} + \frac{m_2}{m_1^3}\right), \quad \varepsilon = \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \quad (14)$$

μ – приведенная масса. Из этих выкладок следует

$$\delta E'_C = \frac{5}{4} \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \frac{1}{\beta} \ln \alpha^{-1} - \frac{5}{2} \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \quad (15)$$

где $\frac{1}{\beta} \ln \alpha^{-1} = \begin{cases} 9034,32 & \text{для водорода} \\ 1017,35 & \text{для мюония} \end{cases}$

Неравенство $\delta E'_C(\alpha^6) \gg \delta E'_C(\alpha^5)$ ведет к нарушению сходимости ряда теории возмущений.

Обратимся теперь к обмену одним поперечным фотоном. При вычислении логарифмической по константе тонкой структуры поправки, пропорциональные шестому порядку по α , можно исходить из выражения

$$\Delta \tilde{E}_T = \frac{4}{\pi^4} \frac{\alpha^6 \mu^5}{m_1 m_2} \int \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_q d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \frac{(\bar{p}\bar{q})}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \quad (16)$$

Тогда после простых преобразований получаем, что

$$\Delta \tilde{E}_T(\alpha^6 \ln \alpha^{-1}) = \frac{4}{\pi^4} \frac{\alpha^6 \mu^5}{m_1 m_2} \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \frac{1}{8(q^2 + m_1^2)} \frac{1}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \quad (17)$$

или

$$\Delta \tilde{E}_T(\alpha^6 \ln \alpha^{-1}) = 2 \frac{\alpha^6 \mu^5}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \quad (18)$$

Величина этой поправки (18) в тонкий сдвиг совпадает с суммарным результатом диаграмм (a)–(b)–(c)–(d)–(e)–(f) работы [6]. Логарифмический по константе тонкой структуры вклад обусловлен интегралом [4]

$$i = \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \frac{1}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \approx 4\pi^4 \ln \alpha^{-1} \quad (19)$$

Легко увидеть, что этот интеграл расходится. Его вычисление по Феллу относится к “логарифмическому промежутку”. Именно в этом промежутке интегрирования получаем численное значение (19).

Отметим также, что логарифмический по константе тонкой структуры вклад в случае двухфотонного обмена поперечными фотонами определяется тем же интегралом [5].

В этой связи полезно еще раз проанализировать рассуждения Фелла [4]. Сходящийся интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{p dp}{(p^2 + \gamma^2)(p^2 + m^2)} = \frac{1}{m^2 - \gamma^2} \ln \frac{m}{\gamma}$$

с логарифмической точностью можно свести к интегралу

$$\frac{1}{m^2} \int_{\gamma}^m \frac{p dp}{(p^2 + \gamma^2)} \approx \frac{1}{m^2} \int_{\gamma}^m \frac{dp}{p} = \frac{1}{m^2} \ln \frac{m}{\gamma}$$

В работах [5,6] отмечено, что логарифмические по α вклады, обусловленные однофотонным и двухфотонным обменами поперечным фотоном, равны по величине и противоположны по знаку. Но это не значит, что разность соответствующих интегралов обязательно обнуляется и в высших порядках по α .

Вопрос о вкладах шестого порядка по α решается релятивистскими методами. С учетом сказанного, квазипотенциальному подходу к решению задачи о влиянии движения ядра на тонкую структуру, использованному в работе [7], следует придать новую форму.

Логарифмические по α вклады в тонкий сдвиг уровней энергии от обмена двумя поперечными фотонами.

Соответствующая поправка к уровню энергии определяется квазипотенциалом:

$$\begin{aligned} \bar{u}_1(\bar{p})\bar{u}_2(-\bar{p})\overline{K_T G_0 K_T} u_1(\bar{q})u_2(-\bar{q}) &= -\frac{(4\pi\alpha)^2 i}{(2\pi)^4} \int d^4 k \frac{u_1^*(\bar{p})u_2^*(-\bar{p})}{(k_0^2 - k_p^2 + i\varepsilon)(k_0^2 - k_q^2 + i\varepsilon)} \\ &(\bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 - \frac{(\bar{\alpha}_1 \bar{k}_p)(\bar{\alpha}_2 \bar{k}_p)}{k_p^2})^* \\ & * \left\{ \frac{\Lambda_1^+(\bar{k})\Lambda_2^+(-\bar{k})}{(E_1 + k_0 - \varepsilon_{1k} + i\varepsilon)(E_2 - k_0 - \varepsilon_{2k} + i\varepsilon)} + \frac{\Lambda_1^-(\bar{k})\Lambda_2^-(-\bar{k})}{(E_1 + k_0 + \varepsilon_{1k} - i\varepsilon)(E_2 - k_0 + \varepsilon_{2k} - i\varepsilon)} + (20) \right. \\ & \left. + \frac{\Lambda_1^-(\bar{k})\Lambda_2^+(-\bar{k})}{(E_1 + k_0 + \varepsilon_{1k} - i\varepsilon)(E_2 - k_0 - \varepsilon_{2k} + i\varepsilon)} + \frac{\Lambda_1^+(\bar{k})\Lambda_2^-(-\bar{k})}{(E_1 + k_0 - \varepsilon_{1k} + i\varepsilon)(E_2 - k_0 + \varepsilon_{2k} - i\varepsilon)} \right\}^* \\ & * (\bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 - \frac{(\bar{\alpha}_1 \bar{k}_q)(\bar{\alpha}_2 \bar{k}_q)}{k_q^2}) u_1(\bar{q})u_2(-\bar{q}) \end{aligned}$$

Детальный анализ показывает, что интересующей нас вклад в тонкий сдвиг пропорционален произведению проекционных операторов $\Lambda_1^+(\bar{k})\Lambda_2^-(-\bar{k})$. После проведения контурного интегрирования и замен $\bar{k} - \bar{p} = \bar{k}$, $\bar{k} - \bar{q} = -\bar{k}'$ находим:

$$\begin{aligned} u_1^*(\bar{p})u_2^*(-\bar{p})(\bar{\alpha}_{1i}\bar{\alpha}_{2i} - \frac{(\bar{\alpha}_1 \bar{k}_p)(\bar{\alpha}_2 \bar{k}_p)}{k_p^2})\Lambda_1^+(\bar{k})\Lambda_2^-(-\bar{k})(\bar{\alpha}_{1j}\bar{\alpha}_{2j} - \frac{(\bar{\alpha}_1 \bar{k}_q)(\bar{\alpha}_2 \bar{k}_q)}{k_q^2})u_1(\bar{q})u_2(-\bar{q}) &= \\ = \frac{1}{4m_1^2} d_{mk}(\bar{k})d_{nk}(\bar{k}')((2\bar{q} - \bar{k}') + i[\bar{k}'\bar{\sigma}_1])_n(2\bar{p} + \bar{k}) + i[\bar{k}\bar{\sigma}_1']_m & \end{aligned} \quad (21)$$

В результате логарифмический по α вклад дается квазипотенциалом:

$$(K_T G_0 K_T)_+ = \frac{(4\pi\alpha)^2}{16m_1^2 m_2} \int d^3 k \frac{d_{mk}(\bar{k})d_{nk}(\bar{k}')}{(2\pi)^3 k^2 k'^2} (2\bar{q} - \bar{k}') + i[\bar{k}'\bar{\sigma}_1]_n (2\bar{p} + \bar{k}) + i[\bar{k}\bar{\sigma}_1']_m$$

Это выражение идентично найденному в работе [5]. Матричная структура, обуславливающая логарифмический вклад

$$M(\bar{k}, \bar{k}') = -(\delta_{mk} - \frac{k_m k_k}{k^2})(\delta_{nk} - \frac{k'_n k'_k}{k'^2})[\bar{k} \bar{\sigma}_1]_n [\bar{k} \bar{\sigma}_1]_m = -2\bar{k} \bar{k}' \quad (22)$$

Поэтому имеем

$$V_{2T}(\bar{p}, \bar{p}') = \frac{(4\pi\alpha)^2}{8m^2 M} \int d\bar{k} \frac{k^2 - (\bar{q} - \bar{k})^2 - q^2}{(2\pi)^3 k^2 (\bar{q} - \bar{k})^2}, \quad \bar{q} = \bar{p}' - \bar{p} \quad (23)$$

Логарифмическую поправку от соответствующего взаимодействия, определяется по формуле

$$\begin{aligned} \delta E_{2T} &= \langle \varphi_C^*(\bar{p}') | V_C^{(2)}(\bar{p}', \bar{p}) | \varphi_C(\bar{p}) \rangle = \\ &= -\frac{(8\pi\omega)^2}{(2\pi)^6} \int \frac{d\bar{p}'}{(\bar{p}'^2 + \omega^2)^2} \int \frac{d\bar{p}}{(\bar{p}^2 + \omega^2)^2} (\bar{p}'^2 + \bar{p}^2) |\varphi_C(0)|^2 \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3 k^2 (\bar{k} - \bar{p})^2} = \\ &= -\frac{\alpha^6 \mu^4}{mM} \frac{1}{2\pi^4} \int \frac{d\bar{p}}{(\bar{p}^2 + \omega^2)} \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3 k^2 (\bar{k} - \bar{p})^2} = -\frac{\alpha^6 \mu^3}{mM} \frac{1}{2\pi^4} i \\ i &= \int \frac{d\bar{p}}{(\bar{p}^2 + \omega^2)} \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3 k^2 (\bar{k} - \bar{p})^2} = \int_0^m \frac{d\bar{k}}{k^2} 2\pi \int_0^\infty \frac{d\bar{p}}{p} \ln \frac{(q+k)}{|q-k|} \cong 4\pi^2 \int_{\mu\alpha}^{\mu} \frac{dk}{k} = 4\pi^2 \ln \alpha^{-1} \quad (25) \end{aligned}$$

Окончательно:

$$\delta E_{2T} = -2 \frac{\alpha^6 \mu^3}{mM} \ln \alpha^{-1} \quad (26)$$

Суммируя вклады в тонкий сдвиг уровней энергии от обмена одним и двумя поперечными фотонами имеем

$$\delta E = \delta E_{1T} + \delta E_{2T} = 0 \quad (27)$$

Таким образом, как и в случае кулоновского взаимодействия частиц в водородоподобном атоме, при рассмотрении обменов поперечными фотонами логарифмический по α вклад в тонкий сдвиг численно определяет интеграл (25).

Вычисление этого интеграла с помощью техники предложенной Феллом дает точный результат только для величин сдвигов пропорциональных $\alpha^6 \ln \alpha^{-1}$. Для вычисления упомянутых вкладов в технике Фелла используется приближение типа

$$\varepsilon_{ik} = m_i + \frac{k^2}{2m_i} + \dots \quad (*)$$

Точные расчеты величины сдвигов с точностью до шестого порядка по константе тонкой структуры разложению радикалов типа (*) невозможны. Напротив квазипотенциальный подход дает аналитические выражения, позволяющие выполнить прецессионные исследования эффектов отдачи в водородоподобном атоме.

Литература

1. P.J. Mohr, B.N. Taylor, Phys.Rev. 2000. V.72. №.2. P.351.
2. Н.А. Бойкова, Ю.Н. Тюхтяев, Р.Н. Фаустов, ЯФ. 1998. Т.61. №.5. С.866.
3. I.B. Khriplovich, A.I. Milstein, A.S. Yelkhovsky, Physica Scripta. 1993. V.146. P.252.
4. R.N. Fell, Preprint BUM 01742. Massachusetts. 1992.
5. R.N. Fell, I.B. Khriplovich, A.I. Milstein, A.S. Yelkhovsky Phys. Lett. A 1993. V.181. P.172.
6. I.B. Khriplovich, A.I. Milstein, A.S. Yelkhovsky Phys. Lett. B 1992. V.282. P.237.
7. Н.Е. Ньюнко, Ю.Н. Тюхтяев, Р.Н. Фаустов Дубна: Сообщение ОИЯИ P2-7493. 1973.

Водородоподобный атом в поле титан-сапфирового лазера

Н.И. Тепер¹, В.Л. Дербов²

¹Саратовский государственный социально-экономический университет

²Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Введение

Формирование новых направлений в области исследования взаимодействия атома с электромагнитными полями стало возможным благодаря созданию мультитераваттных фемтосекундных лазерных комплексов [1-3]. Такие установки в настоящее время служат экспериментальной базой для ряда новых направлений в атомной физике, создаваемые ими поля огромной интенсивности (свыше 10^{19} Вт/см²) открывают возможности решения различных классов задач, требующих сверхкоротких импульсов высокой мощности. Интересной задачей является применение таких лазеров для управления поведением электрона в водородоподобном атоме: создания атомной системы с заданными параметрами, формирования волновых пакетов различной конфигурации.

В данной работе представлены результаты численного моделирования динамики заселенностей в атоме водорода под действием импульса титан-сапфирового лазера. Оценивается применимость дипольного приближения для описания переходов между основным состоянием и возбужденными уровнями с целью повышения соответствия расчетов, проводимых в рамках используемой модели, реальным процессам в атоме. Исследуется возможность применять такую лазерную систему для формирования волновых пакетов, включающих состояния с высокими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел, посредством переходов между состояниями непрерывного спектра и дискретными уровнями.

Исследование взаимодействия атома с полем лазерного импульса

В предлагаемой модели для описания динамики заселенностей под действием импульса титан-сапфирового лазера использовалось разложение волновой функции системы по базису стационарных состояний атома водорода дискретного и непрерывного спектра. Как часто делается в подобных расчетах, непрерывный спектр задается в дискретном представлении [4] последовательностью состояний, заданных через равные значения волнового числа k . Всего используется 40 состояний, с интервалом 0.02, начиная с $k = 0$. Это позволило рассмотреть диапазон энергий непрерывного спектра от 0 до 0.3 в атомных единицах. Для учета всех возможных переходов под действием импульса высокой интенсивности при описании состояний дискретного спектра использовались уровни с n от 1 до 100. Волновая функция системы может быть представлена в виде

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

где $C_{nl}(t)$ и $C_{kl}(t)$ - амплитуды заселенностей дискретных уровней и состояний непрерывного спектра; R_{nl}, R_{kl} - радиальные функции дискретных уровней и состояний непрерывного спектра; $Y_{l,m}$ - сферическая функция.

В модель включались переходы между основным состоянием и дискретными уровнями, основным состоянием и состояниями непрерывного спектра, как показано на рис. 1. Так как рассматривалось действие поля с правой круговой поляризацией, учитывались переходы, соответствующие правилам отбора $\Delta l = 1$, $\Delta m = 1$, поэтому для дискретных уровней с $n = 2 \div 100$ и состояний непрерывного спектра: $l = m = 1$. Предполагается, что первоначально атом находился в основном состоянии с $n = 1$, $l = m = 0$. Для исследования переходов в системе численно решались уравнения для амплитуд $C_{nl}(t)$ и $C_{kl}(t)$.

Моделирование выполнялось с использованием параметров импульса существующей мультитераваттной лазерной системы [2]. Временная эволюция заселенностей представлена на рис. 2. Полученные результаты показывают, что под действием импульса практически вся заселенность 97% переносится из основного состояния в непрерывный спектр. Дискретные уровни

существенно не заселяются: 1.4 % остается в основном состоянии, примерно 1 %, соответствует состоянию с $n = 2$, остальные 0.6% распределяются между другими уровнями.

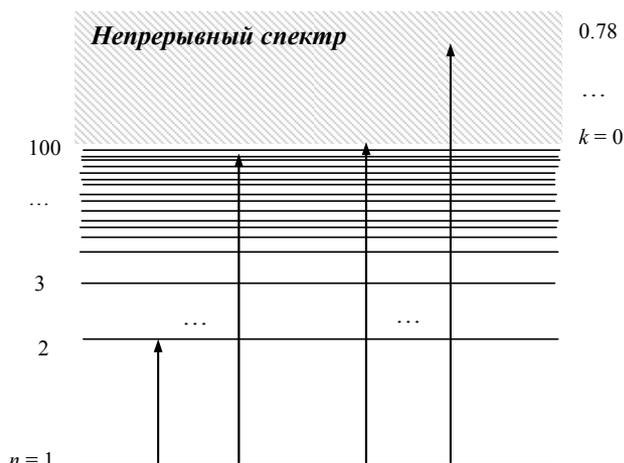


Рис. 1. Схема переходов, учитываемых в модели

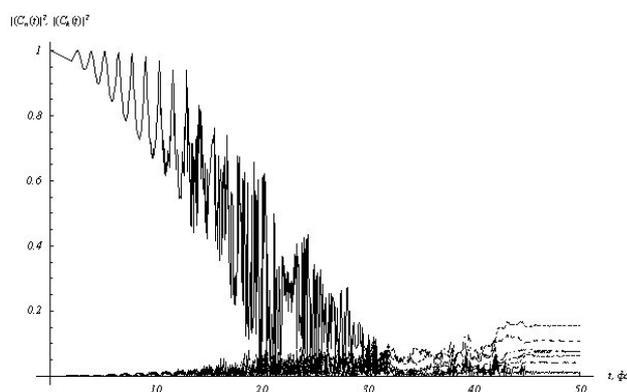


Рис. 2. Динамика заселенностей под действием импульса продолжительностью 48 фс, с амплитудой поля $1.377 \cdot 10^9$ В/см и длиной волны $\lambda = 780$ нм. Сплошная линия соответствует основному состоянию, прерывистой обозначены шесть состояний непрерывного спектра с максимальной величиной заселенности.

Решение задачи без дипольного приближения

Так как рассматриваемая система включает переходы между основным состоянием и ридберговскими уровнями с высокими значениями n , а также переходы в непрерывный спектр, требуется проверка применимости дипольного приближения для ее описания. Для исследования взаимодействия электрона с лазерным полем на расстояниях от ядра, сопоставимых с длиной волны излучения, выполнялось решение системы уравнений для амплитуд заселенностей с использованием точных значений матричных элементов переходов [5]:

$$D_{nl,n'l'}^x = \int u_{n'l'm'}^* e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\partial u_{nlm}}{\partial x} d\tau, \quad (2)$$

где $u_{nlm}, u_{n'l'm'}$ - собственные функции атома водорода; x - направление поляризации фотона; \mathbf{r} - радиус-вектор электрона; \mathbf{k} - вектор распространения.

Разность значений заселенностей после действия импульса, рассчитанных в дипольном приближении и с учетом запаздывания, представлена на рис. 3. Она оказалась небольшой и составляет порядка одного процента.

Заключение

Полученные результаты показали, что после действия импульса титан-сапфирового лазера, характеризуемого типичной длительностью, несущей частотой и интенсивностью,

основная атомов переходит в непрерывный спектр, а дискретные уровни заселяются несущественно. Это позволяет предположить, что последовательность таких импульсов будет вызывать дальнейшие переходы между непрерывным спектром и дискретными уровнями, увеличивая l и m , и, таким образом, обеспечивая формирование волновых пакетов различной степени локализации, как показано в нашей более ранней работе.

Сравнение величин заселенностей, полученных в дипольном приближении и без него, показало, что различие между ними незначительно и составляет около 1% для одного импульса, Однако, для последовательности импульсов оно может оказаться существенным. Поэтому следует учитывать такое отклонение в расчетах, связанных с формированием волновых пакетов под влиянием цуга импульсов.

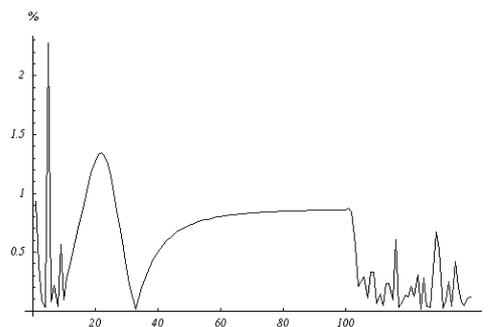


Рис. 3. Разность величин заселенностей дискретных уровней и состояний непрерывного спектра, полученных в дипольном приближении и без него

Литература

1. C.P.J. Barty, C.L. Gordon III, B.E. Lemoff. Multiterawatt 30-fs Ti:sapphire laser system//Optics Letts. 1994. 19. P. 1442.
2. H. Wang et al. Generation of 10-W average-power, 40-TW peak-power, 24-fs pulses from a Ti:sapphire amplifier system// J. Opt. Soc. Am. B. 1999. 16. P. 1790.
3. А.А. Бабин и др. Тераваттный фемтосекундный титан-сапфировый комплекс//Квантовая электроника. 2001. 31. С. 623.
4. Н.М. Nilsen and J. P. Hansen. Generation of an angular and radial Rydberg wave packet in a single laser pulse// Phys. Rev. A. 2000. 63. P. 011405.
5. Г.Бете, Э.Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. - М.: Физматгиз, 1960. С. 391.

Численное моделирование эволюции резонансных эллиптически поляризованных оптических бризеров

А.В. Волков, О.М. Паршков

Саратовский государственный технический университет

Введение

Бризер представляет собой устойчивую уединенную волну с внутренними осцилляциями амплитуды. В двухуровневой среде с невырожденными энергетическими уровнями бризер теоретически исследовался в работах [1, 2] для случая линейной или круговой поляризации излучения. Для изучения импульсов с произвольной поляризацией необходимо рассматривать среду с вырожденными энергетическими уровнями. Учёт вырождения уровней стал новой ступенью развития теории самоиндуцированной прозрачности (СИП).

В работе [3] исследовались бризероподобные импульсы (БПИ) для перехода $0 \leftrightarrow 1$ и произвольной поляризации излучения. Данные импульсы существенно отличаются от бризеров теории СИП на невырожденном переходе (СИП НП) тем, что амплитуда их поля в общем случае не обращается в ноль ни в какие конечные моменты времени.

Несмотря на то, что бризер СИП НП теоретически обсуждается уже несколько десятилетий, попытки его экспериментального наблюдения чрезвычайно редки. Бризер теории

СИП на вырожденных квантовых переходах, насколько нам известно, экспериментально не наблюдался. Основная трудность в практической реализации бризера заключается в создании сравнительно сложного импульса на входе в резонансную среду, из которого затем формируется бризер.

В этой работе мы покажем, как из достаточно простых импульсов на входе, можно получить оптический бризер произвольной поляризации, рассмотрим столкновения бризеров и изменения их поляризации в этих условиях, зависимость структуры импульсов от площади входного импульса.

Постановка краевой задачи

Рассматривается квантовый переход между нижним энергетическим уровнем со значениями $J=0$ и верхним со значением $J=1$, где J – квантовое число полного углового момента. Квантовое состояние невырожденного нижнего уровня обозначим символом $|1\rangle$. Квантовые состояния вырожденного верхнего уровня, отвечающие значениям M , равным $-1, 0$ и 1 , обозначим символами $|2\rangle, |3\rangle$ и $|4\rangle$ соответственно. (Здесь M – квантовое число проекции полного углового момента на ось квантования z) Пусть p – приведённый матричный элемент оператора электродипольного момента рассматриваемого перехода. Считая, что ансамбль квантовых объектов (далее именуемых атомами) является разреженным газом, положим $T_1 = 2/\Delta$, где Δ – ширина пор уровню e^{-1} плотности распределения частот ω' квантовых переходов атомов около центральной частоты ω за счёт эффекта Доплера.

Напряжённость электрического поля строго резонансного излучения распространяющегося вдоль оси z представим в виде:

$$\mathbf{E} = \mu \left[\mathbf{i}E_1 \cos(\omega t - kz + \delta_1) + \mathbf{j}E_2 \cos(\omega t - kz + \delta_2) \right]. \quad (1)$$

Здесь $\mu = \sqrt{3\hbar(T_1|p|)^{-1}}$ – нормировочный множитель, \mathbf{i}, \mathbf{j} – орт-векторы осей x и y соответственно, E_i, δ_i ($i=1, 2$) – зависящие от z и t функции, описывающие амплитуды и фазы колебаний проекции вектора \mathbf{E} на оси x и y , $k = \omega/c$. При этом полагается, что $E_i \geq 0$.

Введём безразмерные независимые переменные s и w :

$$s = z/z_0, \quad w = (t - z/c)/T_1, \quad z_0 = \frac{3\hbar c}{2\pi\omega|p|^2 T_1 N}, \quad (2)$$

где N – концентрация атомов. Введём комплексные полевые амплитуды

$$a_1 = (1/\sqrt{2})(E_1 e^{i\delta_1} - iE_2 e^{i\delta_2}), \quad a_2 = (1/\sqrt{2})(E_1 e^{-i\delta_1} - iE_2 e^{-i\delta_2}),$$

тогда в приближении медленных амплитуд [4, 5] получим систему уравнений, самосогласованно описывающую взаимодействие поля и среды:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{12} \exp(-\varepsilon^2) d\varepsilon, \quad \frac{\partial a_2}{\partial s} = \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{41} \exp(-\varepsilon^2) d\varepsilon, \\ \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial w} + i\varepsilon \sigma_{21} &= -i \left[a_1^* (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + a_2 \sigma_{24} \right] - \gamma_1 \sigma_{21}, \\ \frac{\partial \sigma_{41}}{\partial w} + i\varepsilon \sigma_{41} &= i \left[a_2 (\sigma_{11} - \sigma_{44}) + a_1^* \sigma_{42} \right] - \gamma_1 \sigma_{41}, \\ \frac{\partial \sigma_{42}}{\partial w} &= \frac{i}{4} (a_2 \sigma_{12} + a_1 \sigma_{41}), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial w} &= \frac{1}{2} \operatorname{Im}(a_2 \sigma_{14} - a_1^* \sigma_{12}) + \gamma_2 (\sigma_{22} + \sigma_{44}), \\ \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial w} &= -\frac{1}{2} \operatorname{Im}(a_1 \sigma_{21}) - \gamma_3 \sigma_{22}, \\ \frac{\partial \sigma_{44}}{\partial w} &= \frac{1}{2} \operatorname{Im}(a_2^* \sigma_{41}) - \gamma_3 \sigma_{44}.\end{aligned}$$

Здесь σ_{ik} ($i, k = 1, 2, 4$) – медленные амплитуды элементов матрицы плотности, $\varepsilon = T_1(\omega' - \omega)$. Величины γ_1 , γ_2 и γ_3 представляют собой скорости изменения недиагональных и диагональных матричных элементов за счёт процессов спонтанного излучения. Отметим, что ввиду поперечности электромагнитного поля состояние $|3\rangle$ фактически в процессе взаимодействия не участвует.

Анализ решения системы (3) проведём в терминах параметров a, α и γ эллипса поляризации (ЭП), где a – его большая полуось, измеренная в единицах μ , α – угол её наклона к оси X , γ – параметр сжатия. Согласно обычным стандартам [4] $a \geq 0$, $0 \leq \alpha \leq \pi$, $-1 \leq \gamma \leq 1$. При этом $|\gamma|$ определяет отношение малой полуоси ЭП к большой, а условие $\gamma \geq 0$ ($\gamma \leq 0$) означает правую (левую) круговую поляризацию. Все параметры ЭП являются функциями от S и w . Функция $a(S, w)$ ниже называется огибающей импульса.

Начальные условия ($w = 0$) для системы (3) соответствуют нахождению всех атомов на нижнем энергетическом уровне.

Граничные условия на входной поверхности ($S = 0$) среды задаются в виде

$$a = a_0(w), \quad \alpha = \alpha_0(w), \quad \gamma = \gamma_0(w), \quad \delta_1 = \delta_{10}(w), \quad S = 0, \quad w \geq 0, \quad (4)$$

где a_0 , α_0 , γ_0 и δ_{10} являются заданными функциями аргументов S и w .

В простейшем случае функции (4) конкретизируются так:

$$\alpha_0 = \text{const}, \quad \gamma_0 = \text{const}, \quad (5)$$

$$a_0(w) = |f(w; \tau, w_0) - f(w; \tau, w_0 + \Delta w)|, \quad \delta_{10} = \Phi(w).$$

Здесь функция $f(w; \tau, q)$ задаётся формулой

$$f(w; \tau, q) = a_m \left[\exp\left(\frac{w-q}{\tau}\right) - \exp\left(-3\frac{w-q}{\tau}\right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

где a_m , q и τ – параметры, а функция $\Phi(w)$ принимает значение 0 при $F(w) \geq 0$ и π при $F(w) < 0$, где $F(w)$ – выражение под знаком модуля в (5).

График функции $f(w; \tau, q)$ имеет колоколообразный вид с большей скоростью нарастания, чем убывания, и длительностью по полувысоте 1.6τ в шкале безразмерного времени w . (Далее время, приведённое без указания единицы измерения, означает время в такой временной шкале) Импульсы с подобной формой огибающей используются обычно в экспериментах по изучению СИП [5]. Выражения (4)–(6) описывают тогда пару соприкасающихся импульсов, полученную наложением двух противофазных эллиптически поляризованных импульсов, смещённых относительно друг друга на время Δw . Эти импульсы далее называются составляющими. Подобная импульсная пара (далее – составной импульс) при линейной поляризации лазерного излучения была реализована в эксперименте [6] и представляет собой 0π -импульс СИП НП.

Аналитическое описание бризера

Аналитическое описание бризера при наличии неоднородного уширения перехода $0 \rightarrow 1$ получено нами с помощью выявленной в работе [7] аналогии между теорией СИП на

переходе такого типа и теорией СИП НП [8]. Это описание справедливо при отсутствии необратимой релаксации и в наших обозначениях имеет следующий вид

$$a = \left| F_m \frac{\cos \phi_2 - (\tau_2/\tau_1) \sin \phi_2 \operatorname{th} \phi_1}{1 + (\tau_2/\tau_1)^2 \sin^2 \phi_2 \operatorname{sech}^2 \phi_1} \right|, \quad \alpha = \text{const}, \quad \gamma = \text{const}, \quad \delta_1 = \Phi(w), \quad (7)$$

$$\text{где } F_m = \frac{4}{\tau_1 \sqrt{1 + \gamma^2}} \operatorname{sech} \phi_1, \quad \phi_i = \frac{w - s/v_i + w_{0i}}{\tau_i}, \quad i = 1, 2, \quad (8)$$

$$v_i = \sqrt{\pi} \left\{ \tau_1^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{j_i \exp(-\varepsilon^2) d\varepsilon}{[\tau_1/\tau_2 - \varepsilon \tau_1]^2 + 1} \right\}^{-1}, \quad j_1 = 1, \quad j_2 = \varepsilon \tau_2 - 1. \quad (9)$$

Здесь $\Phi(w)$ – функция, принимающая значения 0 или π в зависимости от того, неотрицательно или отрицательно значение величины под знаком модуля в (7). Далее функция F_m называется вторичной огибающей бризера. Величина v_1 представляет собой групповую скорость бризера, ассоциируемую со скоростью распространения его вторичной огибающей. Существенными параметрами, определяющими структуру бризера, служат величины τ_1 , τ_2 и γ .

В работе [3] показано, что СИП на $0 \rightarrow 1$ квантовом переходе допускает решения, описывающие бризероподобный импульс (БПИ), характеризуемые четырьмя независимыми параметрами. Бризер, описываемый формулами (7)–(9), должен являться частным случаем таких БПИ. Однако в [3] неоднородное уширение во внимание не принималось, и поэтому выражения для скорости БПИ при наличии неоднородного уширения получено не было.

Результаты расчётов

а. Процесс формирования бризера

Положим в (5) и (6) $a_m = 0.25$, $\tau = 14$, $\Delta w = 22$, $w_0 = 40$. При этом длительность каждого составляющего импульса равна временному сдвигу между ними и значительно превосходит время T_1 . В этом случае мы говорим о большом неоднородном уширении. Полагаем также, что $\alpha_0 = \pi/6$, $\gamma_0 = 0.5$. Огибающие импульсов при $s = 0$ и $s = 6$ представлены на рис.1. (Значения α и γ для всех s равны $\pi/6$ и 0.5 соответственно) Покажем, что на рис.1,б представлена огибающая бризера.

Высота центрального пика импульса на рис.1,б равна 0.0659. Допустим, что эта величина совпадает с коэффициентом при $\operatorname{sech} \phi_1$ в первой из формул (8). Учитывая, что $\gamma = 0.5$, находим тогда: $\tau_1 = 54.26$. Вновь используя первую из формул (8), можно с точностью до положения на оси w построить график вторичной огибающей F_m . Этот график представлен на рис.1,б пунктиром при совмещении его вершины с вершиной центрального пика. Хорошее совпадение пунктирной кривой с огибающей импульса свидетельствует о том, что на рис.1,б изображён бризер. Параметр τ_2 можно оценить по формуле $\tau_2 = x_m \tau_1$, где x_m – наибольший корень уравнения $\cos(\xi/x) - x \sin(\xi/x) \operatorname{tg} \xi = 0$.

Здесь $\xi = \Delta \tau / \tau_1$, где $\Delta \tau$ – полуширина основания центрального пика бризера. Для данного случая таким образом находим $v_1 = 1.067 \cdot 10^{-2}$. Согласно расчёту, приведшему к рис.1,б, $v_1 = 1.070 \cdot 10^{-2}$. Близость значений групповой скорости v_1 , полученными двумя этими способами подтверждает, что на рис.1,б представлен бризер.

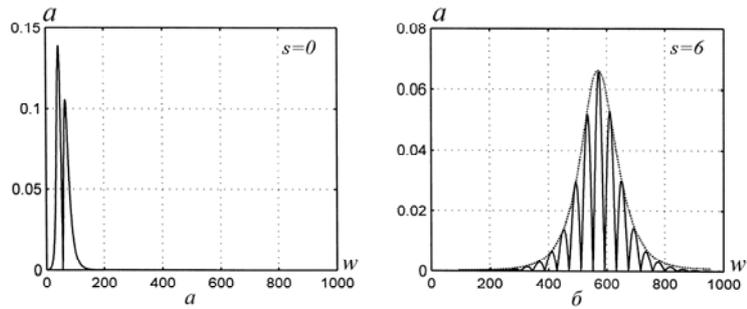


Рис.1 Огибающая входного импульса (а) и бризера на расстоянии $s = 6$ (б). Пунктиром показана вторичная огибающая бризера.

б. Столкновение импульсов

Пусть на входную поверхность $s = 0$ последовательно поступают два бризера (7) – (9), причем для первого из них (1 на рис.2,а) $\tau_1 = 54.17$, $\tau_2 = 13.49$, $w_{01} = 300$, $w_{02} = 20$, а для второго (2 на рис.2,а) $\tau_1 = 11.08$, $\tau_2 = 18.82$, $w_{01} = 1000$, $w_{02} = 20$.

Оба бризера линейно поляризованы под углом 45° друг к другу. На рис.2,б представлены огибающие этих бризеров до столкновения, а рис.2,в иллюстрирует стадию наложения импульсов. Отметим, что после столкновения (рис.2,г) импульсы 1 и 2 уже не являются бризерами, поскольку внутри этих импульсов поле нигде не обращается в ноль, так что эти импульсы можно отнести к БПИ работы [3]. БПИ распространяется в среде, как и бризеры, периодически меняя свою форму и не теряя энергию. По крайней мере, расчёт от $s = 14$ до $s = 20$ таких потерь не выявил, хотя слабое монохроматическое излучение на такой дистанции должно из-за наличия неоднородного уширения уменьшиться по напряжённости поля примерно в $4 \cdot 10^3$ раза [10].

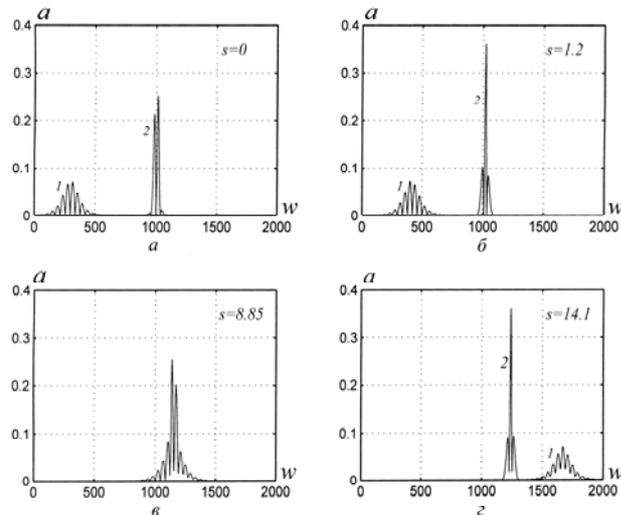


Рис.2 Столкновение линейно поляризованных бризеров: бризеры на входной поверхности (а), изолированные бризеры до столкновения (б), наложение бризеров (в), БПИ после столкновения (г).

Отметим, что БПИ линейно поляризованы, причём плоскости их поляризации вращаются в противоположных направлениях: у импульса 1 против, а у импульса 2 – по ходу часовой стрелки, если смотреть навстречу волне.

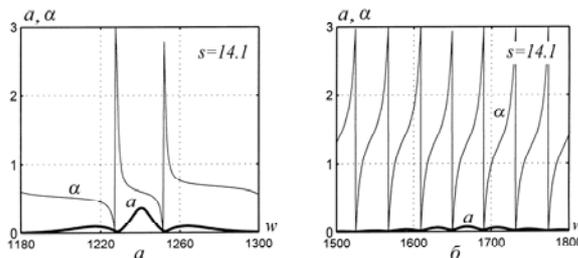


Рис.3 Фрагменты рис.4,г, содержащие БПИ 2 (а) и БПИ 1 (б), совместно с графиками функции α .

Данное обстоятельство иллюстрируется рис.3, на котором представлены фрагменты рис.2,з, содержащие огибающие 2 и 1, соответственно, вместе с графиками функции $\alpha(w)$.

Напомним, что бризеры СИП НП восстанавливают свою форму после столкновении [11]. Наши расчеты показали, что такими свойствами обладают бризеры, линейно поляризованные под углом 90° друг к другу. (Для угла 0° это свойство очевидно, так как соответствующая задача является задачей СИП НП)

Экспериментальная реализация входных импульсов в виде бризеров (7)– (9), очевидно, затруднительна. Поэтому допустим, что на входную поверхность $s = 0$ последовательно поступают два составных импульса (1 и 2 на рис.4а).

Для импульса 1 $a_m = 0.25$, $w_0 = 40$, $\alpha = 0$, а для импульса 2 $a_m = 0.42$, $w_0 = 700$, $\alpha = \pi/4$. Импульс 1 эллиптически поляризован влево, а импульс 2 - вправо, и для обоих импульсов $|\gamma| = 0.5$. В среде импульс 1 превращается в бризер (1 на рис.4,б) с $\tau_1 = 54.26$, $\tau_2 = 13.67$, $\alpha = 0$, $\gamma = -0.5$. Входной импульс 2 порождает БПИ (2 на рис.4,б).

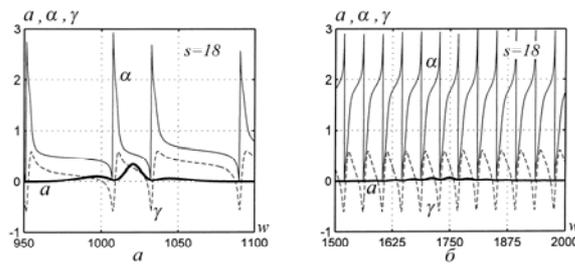


Рис.4 Столкновение эллиптически поляризованных бризера и БПИ: составные импульсы на входной поверхности (а), бризер 1 и БПИ 2 внутри среды (б), наложение импульсов (в), БПИ 2 и БПИ 1, возникший из бризера 1 после столкновения

Причина, по которой вместо бризера из входного импульса 2 возникает БПИ, состоит в том, что этот импульс на начальном этапе формирования взаимодействует с когерентным возбуждением среды, оставшимся после прохождения первого импульса. (Отметим, что бризер оставляет после себя среду в невозбуждённом состоянии. Это обстоятельство способствовало формированию бризера 2 на рис.2,б) Рис.4в представляет процесс наложения импульсов.

На рис.4,з представлены БПИ, возникшие из импульсов 1 и 2 после столкновения. Согласно рис.5,а большая ось ЭП БПИ 2 вращается против хода часовой стрелки, если смотреть навстречу волне. В момент, когда a близко к минимуму, ЭП вырождается в прямую, после чего опять превращается в эллипс, но уже с противоположным направлением вращения вектора \mathbf{E} . ЭП БПИ 1 изменяется аналогично ЭП БПИ 2, однако, ЭП БПИ 1 вращается по ходу часовой стрелки (см. рис. 5б).

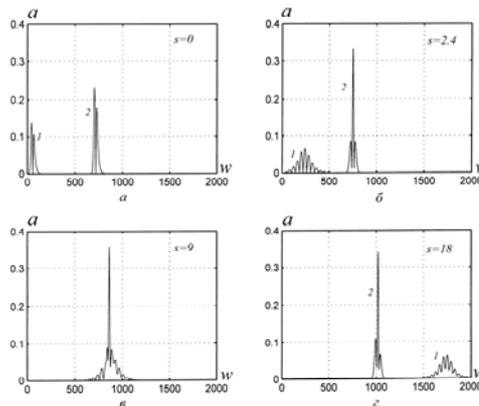


Рис.5 Фрагменты рис.5з, содержащие БПИ 2 (а) и БПИ 1 (б), совместно с графиками функции α и γ .

Заклучение

Проведенные исследования показали, что при наличии на входной поверхности эллиптически поляризованного составного импульса с фиксированными α и γ в среде возможно возникновение бризера с теми же значениями α и γ . Столкновение бризеров только в некоторых частных случаях (например, при круговых поляризациях, коллинеарной или ортогональной линейных поляризациях) заканчивается восстановлением первоначальной формы бризеров. В общем случае такое столкновение приводит к формированию двух БПИ, все параметры ЭП которых довольно сложно зависят от времени и координаты.

Литература

1. M. J. Ablowitz, D. J. Kaup, A. C. Newell Coherent pulse propagation, a dispersive, irreversible phenomenon // J. Math. Phys. - 1974. - V. 15, No. 11. - P. 1852-1858.
2. G. L. Lamb, Jr. Coherent-optical-pulse propagation as an inverse problem // Phys. Rev. A. - 1973. - V. 9, No. 1. - P. 422-430.
3. H. Steudel N -soliton solutions to degenerate self-induced transparency// J. Mod. Opt. - 1988. - V. 35, No. 4. P. 693-702.
4. М. Борн, Э. Вольф Основы оптики. М.: Наука, 1970.
5. R.E. Slusher, H. M. Gibbs Self-Induced Transparency in Atomic Rubidium // Phys. Rev. A. - 1971. - V. 5, No. 4. - P. 1634-1659.
6. J. C. Diels, E. L. Hahn Phase-modulation propagation effect in ruby // Phys. Rev. A. - 1974. - V. 10, No. 6. - P. 2501-2509.
7. А. М. Башаров, А. И. Маймистов О самоиндуцированной прозрачности в условиях вырождения резонансных энергетических уровней // ЖЭТФ. -1984. - Т. 87, вып.5. - С. 1594-1605.
8. G. L. Lamb, Jr. Analytical description of ultrashort optical pulse propagation in a resonant medium // Rev. Mod. Phys. - 1971. - V. 43, No. 2. - P. 99-124.
9. А. Е. Дмитриев О. М. Паршков Особенности эволюции Оп-импульса в среде с неоднородным уширением резонансного квантового перехода // Квантовая электроника. - 2004. - Т. 34, №7. - С. 652-656.
10. В. М. Акулин, Н. В. Карлов Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. Под ред. В. П. Шевелько. -М.: Наука, 1987. - 312 с.
11. Р. Додд, Дж. Эйлбек, Дж. Гиббон, Х. Моррис Солитоны и нелинейные волновые уравнения. Под ред. А. Б. Шабата ; пер с англ. В. П. Гурария и В. И. Мацаева. - М.: Мир, 1988. - 694 с.

Спектр излучения системы двух идентичных диполь-дипольно взаимодействующих атомов

А.В. Горохов, В.В. Семин

Самарский государственный университет

Введение

За последние 15-20 лет экспериментальная техника шагнула далеко вперед. Выполнены уникальные эксперименты с одноатомным лазером [1], интенсивно исследуются малые группы частиц в атомных и ионных ловушках [2], а также пучки подобных частиц [3]. Построены лазеры, способные создавать ультракороткие импульсы огромной мощности [4]. Создана сверхчувствительная аппаратура, позволяющей регистрировать сверхслабые оптические сигналы. Все это позволило, с одной стороны, исследовать нелинейные коллективные когерентные эффекты, такие как сверхизлучение, фотонное эхо и др., а с другой стороны, наблюдать взаимодействие одного или нескольких атомов, как между собой, так и с выделенными модами электромагнитного поля в высокодобротных резонаторах.

Цель настоящей работы - теоретическое вычисление контура линии излучения для системы двух идентичных диполь-дипольно взаимодействующих двухуровневых атомов в резонаторе с потерями.

Основное операторное кинетическое уравнение

Следуя работам [5, 6] запишем операторное кинетическое уравнение в виде

$$\dot{\rho} = -i \sum_{p \neq p'} \Omega_{pp'} [\sigma_p^+ \sigma_{p'}^-, \rho] - \sum_{p, p'} \frac{\gamma_{pp'}}{2} \left\{ (N+1) (\sigma_p^+ \sigma_{p'}^-, \rho + \rho \sigma_p^+ \sigma_{p'}^- - 2\sigma_{p'}^- \rho \sigma_p^+) + \right. \\ \left. + N (\sigma_p^- \sigma_{p'}^+, \rho + \rho \sigma_p^- \sigma_{p'}^+ - 2\sigma_p^+ \rho \sigma_{p'}^-) \right\},$$

здесь независящие от времени функции $\gamma_{pp'}$ и $\Omega_{pp'}$ для системы атомов с параллельными векторами дипольных моментов, направление которых выбрано перпендикулярно линии соединяющей атомы, определяются следующим образом:

$$\Omega_{pp'} = \frac{3\gamma_0}{4} \left\{ -\frac{\cos(kR_{pp'})}{kR_{pp'}} + \frac{\sin(kR_{pp'})}{(kR_{pp'})^2} + \frac{\cos(kR_{pp'})}{(kR_{pp'})^3} \right\} \equiv \gamma_0 \Omega(kR_{pp'}),$$

$$\gamma_{pp'} = \frac{3\gamma_0}{2} \left\{ \frac{\sin(kR_{pp'})}{kR_{pp'}} + \frac{\cos(kR_{pp'})}{(kR_{pp'})^2} - \frac{\sin(kR_{pp'})}{(kR_{pp'})^3} \right\} \equiv \gamma_0 \varphi(kR_{pp'}),$$

где $R_{pp'}$ – расстояние между атомами; k – модуль волнового вектора; $\gamma_0 = \frac{4\omega_0^3}{3\hbar c^3}$ – характерная

константа, возникающая в теории спонтанного излучения одного атома; $N = \left(\exp \left[-\frac{\hbar\omega_0}{k_b T} \right] - 1 \right)^{-1}$

– среднее число фотонов в термостате на частоте атомного перехода.

Для нахождения решения кинетического уравнения необходимо выбрать адекватный рассматриваемой задаче базис. Система двух атомов описывается приводимым представлением группы энергетического спина $SU(2)$, равным прямому произведению ее неприводимых представлений $T^{1/2}$, соответствующих спину 1/2. Хорошо известно, что это представление сводится к прямой сумме неприводимых представлений T^0 и T^1 :

$$T^{1/2} \otimes T^{1/2} = T^0 \oplus T^1$$

где T^0 отвечает коллективному спину, равному нулю, а T^1 – коллективному спину равному единице. В отсутствие взаимодействия система имеет четыре базисных состояния. В их числе: нижнее состояние $|g\rangle$ (оба атома не возбуждены), запутанные симметричное $|s\rangle$ и антисимметричное состояния $|a\rangle$, отвечающие одному возбужденному и одному невозбужденному атому, и верхнее состояние $|u\rangle$ – два возбужденных атома. Данные состояния связаны с исходным базисом для двух независимых двухуровневых атомов следующим образом:

$$|g\rangle = |1, 1\rangle = |1\rangle \otimes |1\rangle, \quad |u\rangle = |2, 2\rangle = |2\rangle \otimes |2\rangle, \\ |s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 2\rangle + |2, 1\rangle), \quad |a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 2\rangle - |2, 1\rangle).$$

Без учета взаимодействия, состояния $|s\rangle$ и $|a\rangle$ вырождены, т.е. соответствуют одному уровню энергии.

Для матричных элементов оператора плотности в определенном выше базисе легко получить систему 16 обыкновенных дифференциальных уравнений, которая распадается на группы не связанных уравнений. Решение получившейся системы в общем виде представляет достаточно сложную задачу. Однако найденные аналитические выражения чрезвычайно громоздки, и мы их здесь не приводим.

Контур линии излучения системы взаимодействующих атомов

Спектр излучения системы двух атомов определяется следующим соотношением:

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty \langle \sigma^+(0) \sigma^-(t) \rangle \exp(i\omega t) dt.$$

Операторы $\sigma^+ = \sum_p \sigma_p^+$, $\sigma^- = \sum_p \sigma_p^-$ – коллективные атомные операторы.

Используя квантовую теорему регрессии [16], можно показать, что коррелятор, стоящий в предыдущей формуле, определяется формулой

$$\langle \sigma^+(0)\sigma^-(t) \rangle = \frac{e^{-i\omega_0 t}}{\sqrt{2}} \sum_j (\langle s | \rho_j | g \rangle + \langle u | \rho_j | s \rangle),$$

где символом $\langle i | \rho_j | k \rangle$ обозначен соответствующий матричный элемент оператора плотности, но с измененным начальным условием: $\rho(0) \rightarrow \sigma_j^- \rho(0)$.

Данные элементы находятся аналитически, после их подстановки в (4) получается следующая формула для контура линии излучения:

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \frac{\{ [\alpha - 2i(\omega_c + \Omega)] \rho_{ss} + [\gamma_0(4\varphi N + 6N + 3\varphi + 3) - 2i(\omega_c - \Omega)] \rho_{uu} \}}{-4\omega_c^2 + 4\Omega^2 + \lambda - 2i\gamma_0(\beta\omega_c + (N\varphi - 2)\Omega)}.$$

Использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \alpha &= \gamma_0(\varphi + 3N(\varphi + 2) + 3), \\ \omega_c &= \omega - \omega_0, \\ \beta &= 3\varphi N + 8N + 2\varphi + 4, \\ \lambda &= \gamma_0^2(-2(\varphi^2 - 2\varphi - 6)N^2 + \alpha N + \varphi^2 + 4\varphi + 3), \\ \rho_{ss} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{ss}(t), \quad \rho_{uu} = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{uu}(t). \end{aligned}$$

График, иллюстрирующий полученную формулу, представлен на рис. 1.

Видно, что с уменьшением безразмерного расстояния контур сначала уширяется, а затем образуется дублет. При разведении атомов на большое расстояние друг от друга, мы получаем лоренцевый контур, который с точностью до нормировки совпадает с контуром излучения одиночного атома при тех же условиях.

Заключение

В данной работе исследованы двухуровневые атомы, взаимодействующие между собой, с учетом атомной диссипации и при конечной температуре резонатора. Найдено явное выражение для контура линии излучения для двух идентичных диполь-дипольно взаимодействующих двухуровневых атомов. В предельных случаях выведенные формулы для контура переходят в результаты, полученные в других работах. При расчетах не принималось во внимание движение атомов в полости, влияние которого на профиль контура излучения мы планируем исследовать в последующих работах.

В. Семин благодарит фонд «Династия» за финансовую поддержку.

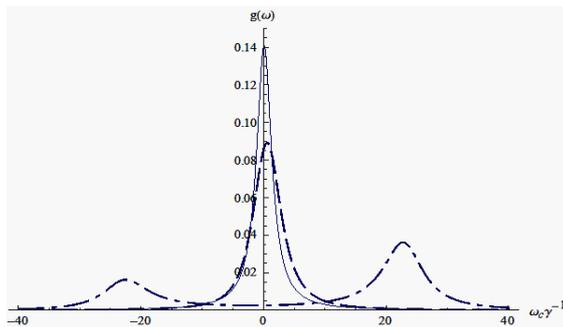


Рис. 1. Контур линии излучения системы двух идентичных диполь-дипольно взаимодействующих атомов для различных расстояний между ними. Параметры в системе:

$N = 1, \gamma_0 = 1$. Непрерывная кривая: $kR_{pp'} = \pi$;
пунктир: $kR_{pp'} = \pi/5$; штрих-пунктир: $kR_{pp'} = \pi/10$.
Видно образование дублета при уменьшении безразмерного расстояния $kR_{pp'}$.

Литература

1. Г. Вальтер // УФН. – 1996. Т.166. N. 7. С. 777.
2. П.Э. Тошек // УФН. – 1989. Т.158. N. 7. С. 451.
3. R.E. Growe, F.Y. Wu, S. Ezekiel // Phys. Rev. A. – 1977. V. 15. P. 227.

4. П.Г. Крюков Фемтосекундные импульсы. М.: Физматлит. 2008. 208 с.
5. А.В. Горохов // Теор. физика. – 2001. Т. 2. С. 74.
6. G. Kurizki, A. Ben-Reuven // Phys. Rev. A. – 1989

Численное моделирование поляризационных эффектов при нестационарном двойном резонансе на вырожденных квантовых переходах

А.В. Волков, Н.А. Дружинина, О.М. Паршков
Саратовский Государственный технический университет

Введение

Двух или трёхуровневые невырожденные энергетические системы являются наиболее простыми и поэтому часто используются в теории резонансного взаимодействия лазерного излучения с веществом. В рамках этих моделей получены основные результаты, связанные, например, с явлениями фотонного эха [1, 2], самоиндуцированной прозрачности [3, 4], электромагнитно-индуцированной прозрачности [5, 6].

Однако часто энергетический спектр квантовых объектов (КО) состоит из вырожденных энергетических уровней. Специальный выбор состояния поляризации лазерного излучения часто, но не всегда, позволяет изучать его резонансное взаимодействие со средой в рамках моделей невырожденных энергетических уровней. При этом из поля зрения выпадают эффекты, связанные с изменением характера поляризации импульсов при распространении.

В данной работе получены результаты численного моделирования поляризационных эффектов, которые возникают при взаимодействии двух эллиптически поляризованных лазерных излучений с ансамблем трёхуровневых КО при наличии вырождения.

Мы рассматриваем нестационарный режим взаимодействия в полях коротких лазерных импульсов, пренебрегаем релаксационными процессами и учитываем доплеровское уширение спектральных линий. В качестве резонансной среды мы рассматриваем разреженный газ.

Постановка краевой задачи

Моделирование выполнялось для Λ -схемы уровней изотопа ^{208}Pb , в которой нижний уровень невырожден ($J=0$), средний уровень вырожден пятикратно ($J=2$) и верхний уровень вырожден трёхкратно ($J=1$), рис.1. Ансамбль таких Λ -схем подвергается воздействию двух лазерных импульсов в виде плоских, эллиптически поляризованных квазимонохроматических когерентных волн, распространяющихся вдоль оси z и имеющих частоты ω_1 (излучение накачки) и ω_2 (сигнальное излучение). При этом сигнальное излучение на входе в среду предполагается столь слабым, что на начальном этапе взаимодействия оно практически не влияет на эволюцию излучения накачки.

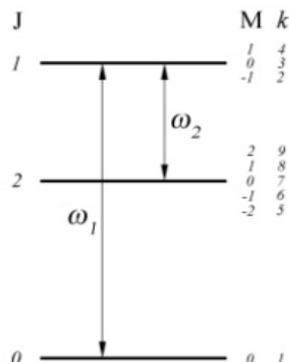


Рис.1. Λ -схема квантовых переходов между уровнями

Полное электрическое поле представляем в виде суммы двух квазигармоник:

$$\mathbf{E} = \sum_{l=1}^2 \mu_l [\mathbf{i}E_{xl} \cos(\omega_l t - k_l z + \delta_{xl}) + \mathbf{j}E_{yl} \sin(\omega_l t - k_l z + \delta_{yl})]. \quad (1)$$

Волновую функцию представляем в виде линейной комбинации собственных функций стационарных состояний:

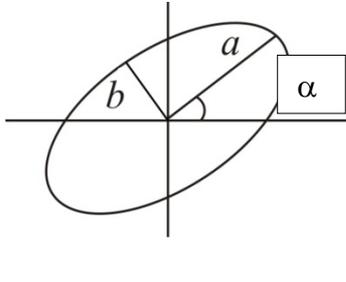
$$\Psi = \bar{c}_1 \phi_1 + \left(\sum_{k=2}^4 \bar{c}_k \phi_k \right) \exp[-i(\omega_1 t - k_1 z)] + \left(\sum_{k=5}^9 \bar{c}_k \phi_k \right) \exp[-i(\omega_2 t - k_2 z)], \quad (2)$$

Введём комплексные полевые переменные f_l и g_l , $l = 1, 2$, по формулам:

$$f_l = (E_{xl} \exp(i\delta_{xl}) - E_{yl} \exp(i\delta_{yl})) / \sqrt{2}, \quad g_l = (E_{xl} \exp(-i\delta_{xl}) - E_{yl} \exp(-i\delta_{yl})) / \sqrt{2}, \quad (3)$$

Для описания эволюции поля и квантовых объектов используем уравнения Максвелла и уравнения Шредингера в приближении медленных амплитуд, получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_2^* \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, & \frac{\partial f_2}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_4^* c_9 + c_2^* c_7) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial g_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1^* c_4 \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, & \frac{\partial g_2}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_2 c_5^* + c_4 c_7^*) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial c_1}{\partial w} &= -i(f_1 c_2 - g_1^* c_4), & \frac{\partial c_2}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_2 &= -\frac{i}{4}(f_1^* c_1 + g_2 c_5 - f_2^* c_7), \\ \frac{\partial c_4}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_4 &= \frac{i}{4}(g_1 c_1 - g_2 c_7 + f_2^* c_9), & \frac{\partial c_5}{\partial w} + i\varepsilon_1(1 - \beta)c_5 &= -ig_2^* c_2, \\ \frac{\partial c_7}{\partial w} + i\varepsilon_1(1 - \beta)c_7 &= \frac{i}{6}(f_2 c_2 - g_2^* c_4), & \frac{\partial c_9}{\partial w} + i\varepsilon_1(1 - \beta)c_9 &= if_2 c_4, \end{aligned} \quad (4)$$



$$\gamma = \frac{b}{a}$$

Рис. 2. Параметры эллипса поляризации

Анализ решения системы (4) проведём в терминах параметров a_l , α_l , γ_l эллипса поляризации (ЭП) излучения накачки ($l = 1$) и сигнала ($l = 2$), рис.2. Здесь a_l – большая ось ЭП, α_l – угол её наклона к оси x , γ_l – параметр сжатия. Согласно обычным стандартам, $a_l \geq 0$, $0 \leq \alpha_l < \pi$, $-1 \leq \gamma_l \leq 1$. При этом $|\gamma_l|$ определяет отношение малой оси ЭП к большой, условие $0 < \gamma_l < 1$ ($-1 < \gamma_l < 0$) означает правую (левую) эллиптическую поляризацию, условие $\gamma_l = 0$ соответствует линейно поляризованному излучению. При $|\gamma_l| = 1$ (круговая поляризация) угол α_l не определён, и мы формально приписываем ему отрицательное значение $\alpha_l = -0.2$.

Параметры ЭП однозначно выражаются через функции f_l и g_l . Задание a_l , α_l , γ_l и одной из фаз, например, δ_{xl} , однозначно определяет величины f_l , g_l . Соответствующие формулы из-за громоздкости опущены. Параметры ЭП в общем являются функциями от s и w . Состояние поляризации с медленно меняющимися параметрами α_l или γ_l ЭП будем называть квазиэллиптическим.

Граничные условия ($s = 0$) задаются в виде:

$$\begin{aligned} \alpha_l &= \alpha_{l0}, \quad \gamma_l = \gamma_{l0}, \quad \delta_{xl} = 0, \quad l = 1, 2, \quad w \geq 0, \\ a_1 &= a_{10} \operatorname{sech}(w - 7), \quad a_2 = 10^{-10}, \end{aligned} \quad (5)$$

где α_{l0} , γ_{l0} – постоянные величины. Предполагается, что в начальный момент времени все атомы находятся на нижнем энергетическом уровне.

На вырожденном $J=0 \leftrightarrow J=1$ квантовом переходе колоколообразный входной импульс преобразуется внутри среды в n 2π -импульсов, если площадь Θ_1 , определяемая формулой:

$$\Theta_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} a_1 \sqrt{1 + \gamma_1^2} dw, \quad (6)$$

заклучена в интервале от $(2n - 1)\pi$ до $(2n + 1)\pi$.

Результаты расчетов

Рассмотрим первый случай, когда $\alpha_{10} = 0.5$, $\gamma_{10} = 0.3$, $a_{10} = 1.4367$, $\alpha_{20} = \pi/2$, $\gamma_{20} = 0.3$. В данном случае оба входных излучения эллиптически поляризованы вправо, а угол между большими осями их ЭП равен примерно 60° . При этом $\Theta_1 = 1.5\pi$, так что в отсутствие сигнального излучения в канале накачки ожидается формирование одиночного 2π -импульса.

На рис.3 представлены графики величины W_l , $l = 1, 2$. Плато графика W_1 при малых s объясняется наличием 2π -импульса в канале накачки. Плато графика W_2 при больших s соответствует свободному распространению сигнального импульса после полного истощения энергии накачки.

Графики огибающей излучения накачки представлены на рис. 4. Анализ показал, что на рис. 4, б, в изображён 2π -импульс, предваряемый небольшим импульсом-предвестником. Рис. 4, г

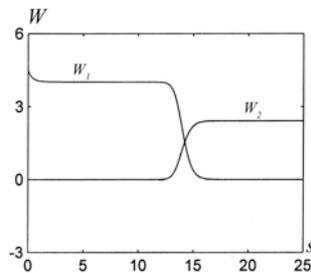


Рис. 3. Эволюция энергии при $\Theta_1 = 1,5\pi$

соответствует большому расстоянию, на котором энергия накачки практически исчерпана. Величины α_1 и γ_1 вплоть до расстояния, на котором происходит разрушение 2π -импульса ($s=15$), остаются равными своим начальным значениям. Однако второй импульс, появляющийся на больших расстояниях в результате распада импульса накачки (правый импульс на рис. 4, г), имеет довольно сложно зависящие от s и w параметры ЭП.

На рис. 5 представлены графики функции a_2 , углов α_2 и параметров сжатия γ_2 сигнального излучения для нескольких значений расстояния s . Передний фронт сигнального импульса на больших расстояниях (рис. 5, б-г) обладает левой эллиптической поляризацией, близкой к круговой ($\gamma_2 \approx -0.7$). На заднем фронте ЭП сплющивается, вырождается в прямую ($\gamma_2 = 0$), затем снова становится эллипсом, но уже с правой поляризацией ($\gamma_2 > 0$). В большей части области, в которой функция a_2 заметно отличается от нуля, величина γ_2 отрицательна. Поэтому преобладающим является излучение с левой круговой поляризацией. Следовательно,

направление вращения вектора напряжённости электрического поля сигнального излучения в среде противоположно таковому для входного излучения накачки. (На входе в среду эти направления совпадали). В районе нахождения сигнального импульса, как показал расчёт, $\alpha_2 = 0.5$. Это означает, что большая ось ЭП сигнального излучения в среде параллельна большой оси ЭП входного излучения накачки.

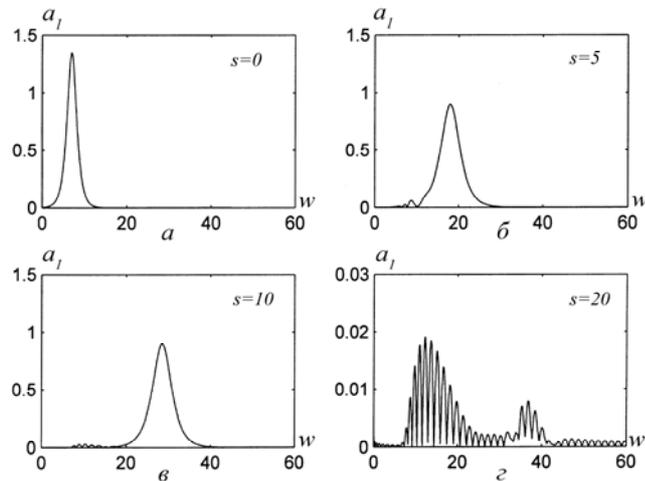


Рис.4 Эволюция излучения накачки при $\Theta_1=1,5\pi$

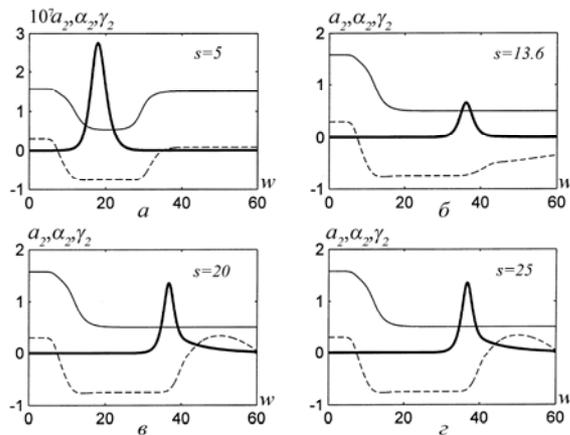


Рис.5. Эволюция сигнала при $\Theta_1=1,5\pi$

Рассмотрим второй случай, приняв в (5) $a_{10} = 3.8313$, оставив все другие условия такими же, как в первом расчёте. При этом $\Theta_1 = 4\pi$, и в среде при отсутствии сигнального излучения ожидается формирование двух 2π -импульсов.

Возникновение левополяризованного сигнального импульса имеет следующее объяснение. Входной импульс накачки обладает правой эллиптической поляризацией ($\gamma_{10} = 0.3$). Следовательно в его разложении на составляющие с круговыми поляризациями преобладает правополяризованное по кругу излучение. Правая и левая составляющие, согласно известным правилам отбора по квантовому числу M , взаимодействуют с переходами $1-2$ и $1-4$ и изображены на рис. 6 длинными стрелками с правым и левым наклоном соответственно. При этом более интенсивная правая компонента представлена толстой стрелкой. Учитывая, что модули p_{12} и p_{14} электродипольных моментов переходов $1-2$ и $1-4$ совпадают, можно заключить, что переход $1-2$ играет главную роль в усилении сигнального излучения.

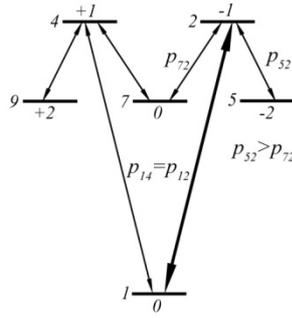


Рис.6. Схема квантовых переходов при эллиптически поляризованной накачке

Сигнальное излучение также представимо в виде суммы право и лево поляризованных круговых компонент. Переходы, вызванные этими компонентами, отмечены на рис. 6 короткими стрелками с правым и левым наклоном соответственно. В связи с преимущественным возбуждением состояния 2 (толстая стрелка на рис. 6) наибольший вклад в усиление сигнала импульса вносят переходы 5 – 2 и 7 – 2, причём переход 5 – 2 обеспечивает нарастание левой, а переход 7 – 2 – правой круговой компоненты сигнала поля. Для модулей p_{52} и p_{72} электродипольных моментов этих переходов верно соотношение $p_{52} = \sqrt{6}p_{72}$. Ввиду этого левополяризованная круговая компонента сигнала поля, взаимодействующая с переходом 5 – 2, испытывает большее усиление. В результате сигнальное излучение приобретает левую круговую поляризацию независимо от характера поляризации входного сигнала импульса. Подобным образом нетрудно показать, что накачка с левой эллиптической поляризацией породит в среде сигнальный импульс с правой поляризацией.

На рис. 7 представлены графики функций a_1 и a_2 после образования двух 2π -импульсов излучения накачки. Импульсы 1 и 2 на рис. 7, a – это 2π -импульсы, причём последний уже находится в стадии разрушения. На больших расстояниях оба импульса накачки исчезают (рис. 7, ж), а на сигнальной частоте остаются два импульса неизменной формы, распространяющиеся со скоростью света в вакууме (рис. 7, з).

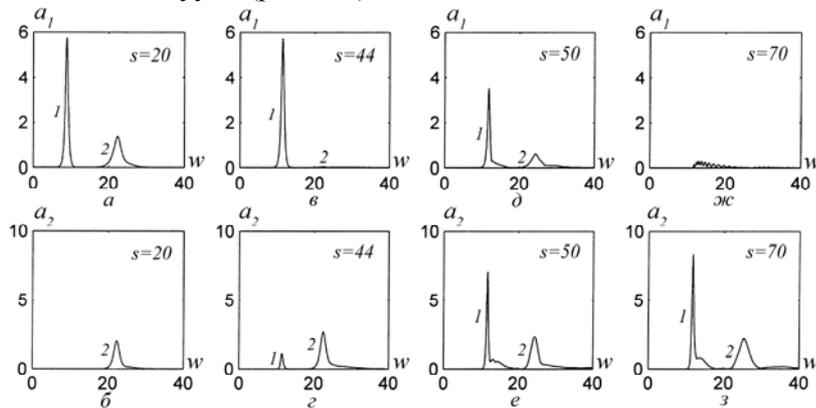


Рис.7. Эволюция огибающих накачки и сигнала при $\Theta_1=1,5\pi$

На рис. 8, а представлена структура излучения накачки при $s = 50$. Импульс с большим пиковым значением огибающей a_1 является остатком разрушающегося первого 2π -импульса накачки. Его передний фронт обладает правой эллиптической поляризацией с теми же значениями α_1 и γ_1 ($\gamma_1 > 0$), как и у входного импульса накачки. На заднем фронте, как показывает график величины γ_1 , ЭП вырождается в прямую ($\gamma_1 = 0$), затем поляризация становится левой эллиптической ($\gamma_1 < 0$). В некоторые моменты поляризация становится левой круговой ($\gamma_1 = -1$), и при этом большая ось ЭП скачком поворачивается на угол $\pi/2$ (скачок графика

функции α_1). Длительность состояния с круговой поляризацией столь мала, что в масштабе рис. 8, а некоторые области, в которых $\alpha_1 = -0.2$, не заметны.

Импульс с меньшим пиковым значением огибающей a_1 обладает правой эллиптической поляризацией на переднем фронте, причём даже в большей степени, чем входной импульс накачки ($\gamma_1 > \gamma_{10}$). На заднем фронте поляризация становится левой эллиптической, а в некоторые моменты времени и левой круговой. При этом, как и в случае первого импульса, большая ось ЭП скачком поворачивается на угол $\pi/2$.

На рис. 8, б представлена структура сигнального излучения при $s = 70$. На переднем фронте импульса с большим пиковым значением огибающей a_2 поляризация левая эллиптическая ($\gamma_2 < 0$), близкая к круговой, причём направление большой оси ЭП совпадает с таковым для входного импульса накачки ($\alpha_2 = \alpha_{10} = 0.5$). На заднем фронте поляризация становится правой эллиптической ($\gamma_2 > 0$). Импульс с меньшим пиковым значением огибающей a_2 описывается довольно сложным изменением параметра γ_2 , причём практически в течение всего импульса большая ось его ЭП перпендикулярна большой оси ЭП входного излучения накачки ($\alpha_2 = 2.071$).

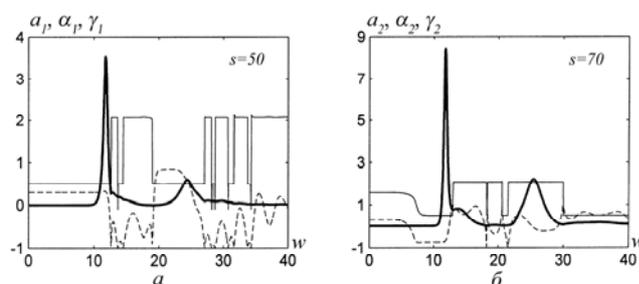


Рис.8. Структура излучений накачки и сигнала внутри среды

Заключение

Показано, что внутри среды эллипс поляризации сигнального импульса испытывает деформацию и поворот, причем характер эволюции этого эллипса на больших расстояниях от входной поверхности практически не зависит от характера поляризации входного сигнала. Если площадь входного импульса накачки в отсутствие сигнального излучения допускает формирование только одного 2π -импульса, то большие оси эллипсов поляризации сигнала внутри среды и входного излучения накачки коллинеарны, однако направления вращения напряжённостей электрических полей этих излучений взаимно противоположны. При более мощных входных импульсах накачки поляризационная структура сигнального импульса в среде значительно усложняется. Сигнальное излучение приобретает многоимпульсную структуру, причём эллипс поляризации каждого импульса этой структуры попеременно соответствует как правой, так и левой круговым поляризациям.

Литература

1. J. P. Gordon, C. H. Wang, C. K. N. Patel, R. E. Slusher, W. J. Tomlinson Photon echoes in gases // Phys. Rev., - 1969. - V. 179, No 2. - P. 294 - 309.
2. Э. А. Маныкин, В. В. Самарцев Оптическая эхо-спектроскопия. Под ред. С. А. Ахманова. - М.: Наука, 1984. - 272 с.
3. S. L. McCall, E. L. Hahn Self-induced transparency by pulsed coherent light // Phys. Rev. Lett. - 1967. - V. 18, No. 21. - P. 908-911.
4. G. L. Lamb, Jr. Analytical description of ultrashort optical pulse propagation in a resonant medium // Rev. Mod. Phys. - 1971. - V. 43, No. 2. - P. 99-124.
5. J.P. Marangos Topical review. Electromagnetically induced transparency // J. Mod. Opt. - 1998. - V. 45, No. 3. - P. 471-503.
6. M. Fleischhauer, A. Imamoglu, J. P. Marangos Electromagnetically induced transparency: Optics in coherent media // Rev. Mod. Phys. - 2005. - V. 77, No. 2. - P. 633-673.

Угловые корреляции в однофотонной двойной ионизации гелиеподобных ионов

В.В. Серов, Т.А. Сергеева, В.Л. Дербов

Кафедра Теоретической и Ядерной Физики, Саратовский Государственный Университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия

Однофотонная двойная ионизация He , H^- , Li^+ , Be^{2+} , и К-оболочек нейтральных атомов Li и Be рассчитана "из первых принципов" с помощью метода расширяющейся координатной сетки, преимущества которого по сравнению с другими методами состоят в ненужности явного использования функций коррелированного двойного континуума и в возможности получения полной информации о многократном дифференциальном эффективном сечении в интересующем диапазоне энергий налетающего фотона за один расчёт. Показано, что зависимость гауссовской ширины, характеризующей угловое распределение многократного дифференциального эффективного сечения, от энергий фотона позволяет получить приближенное аналитическое выражение для зависимости углового распределения от заряда.

Введение

Нами было рассчитано многократное дифференциальное эффективное сечение (МДЭС) двойной фотоионизации (ДФИ) гелиеподобных ионов одним фотоном в режиме непрерывного излучения. Ранее подобные расчеты уже проводились с помощью временного метода сильной связи каналов (ВССК) [1] и метода внешнего комплексного скейлинга [2], но все эти исследования концентрировались в основном на изучении зависимости углового распределения выбитых электронов от заряда ядра при фиксированной энергии фотона. Более интересной проблемой является выяснение, при каком соотношении энергий выбитых электронов угловые распределения похожи для мишеней с различными зарядами ядер. Это соотношение – проявление того, как заряд ядра влияет на взаимодействие между электронами в атоме. В работе [1] из сравнения угловых распределений при ассиметричном распределении энергии между выбитыми электронами для различных ионов сделано заключение, что эти распределения больше всего

похожи для разных мишеней, если равны отношения $\frac{E}{I_{DI}}$, где $E = E_1 + E_2$ – суммарная энергия

электронов, I_{DI} – порог двойной ионизации. С другой стороны, Ву и Бургдорфер [3] ввели квантовые числа двойного континуума $|\eta_1 \eta_2 \eta_k T L M \pi\rangle$, аналогичные квантовым числам дважды возбуждённых состояний $|\eta_1 \eta_2 K T L M \pi\rangle$. Здесь $\eta_{1,2}$ – непрерывные аналоги главных квантовых

чисел $n_{1,2}$, связанные с энергиями вылета как $E_{1,2} = \frac{Z^2}{2\eta_{1,2}^2}$, квантовое число η_k характеризует

относительное движение электронов, а T есть проекция углового момента на межэлектронную ось. Вследствие правил отбора для этих чисел при низких энергиях вылета преобладает переход на $T=1$, $\eta_k = \eta_1 + 2i$. Полагая это приближение верным и для больших энергий, находим, что угловое распределение должно зависеть от суммарной энергии электронов и заряда ядра только

через отношение $\frac{E}{Z^2}$. По существу, этот вывод не противоречит заключению работы [1],

поскольку $I_{DI} \sim Z^2$. Однако сильное отличие в положениях максимумов угловых распределений

МДЭС ДФИ для гелия и отрицательного иона водорода H^- при равных $\frac{E}{I_{DI}}$ показывают, что

такой закон зависимости от заряда не очень точен. Для гелиеподобных ионов с зарядом ядра Z

параметризация $\frac{E}{I_2}$ (где I_2 – второй потенциал ионизации мишени) эквивалентна параметризации

$\frac{E}{Z^2}$. Параметризация $\frac{E}{I_2}$ была получена из результатов экспериментов по измерению отношения

эффективных сечений двойной и однократной фотоионизации электронов валентной оболочки щелочноземельных металлов. Это может быть объяснено тем, что двойная фотоионизация вблизи

порога должна протекать преимущественно путём ударной ионизации первым выбитым электроном остаточного однократно заряженного иона. Из теоретических расчётов для фотоионизации электронов с валентной оболочки атомов щелочноземельных металлов можно заключить, что для углового распределения МДЭС при низких энергиях эта параметризация работает достаточно плохо.

Эксперименты по двойной ионизации гелиеподобных ионов достаточно сложны, так что, в противоположность большому количеству экспериментальных данных по МДЭС ДФИ гелия, для ДФИ гелиеподобных ионов было измерено только полное эффективное сечение. Экспериментальные данные по угловому распределению при двойной ионизации электронов с валентной оболочки атомов щелочно-земельных металлов описаны в работе [4]. Однако такой процесс является фактически ионизацией из $(2s^2)$ -состояния, и его нельзя сравнивать с двойной фотоионизацией гелиеподобных ионов в основном состоянии, т.е. систем в $(1s^2)$ -состоянии. Можно ожидать, что эксперименты по двойной ионизации электронов с К-оболочки нейтральных атомов будут менее сложны в проведении по сравнению с двойной ионизацией гелиеподобных ионов. Следовательно, представляет интерес рассчитать МДЭС ДФИ электронов с К-оболочки нейтральных атомов, таких как литий и бериллий, учтя воздействие внешних электронов с помощью модельного потенциала.

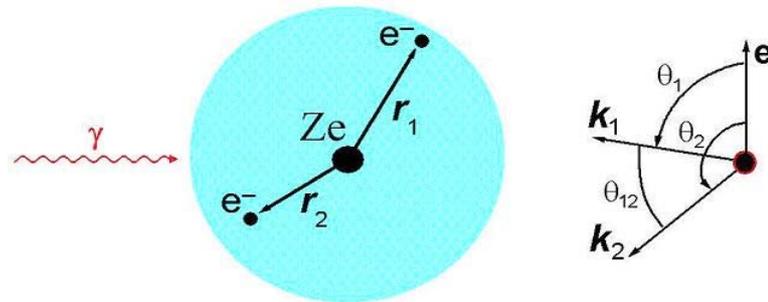


Рис.1. Геометрия эксперимента.

В настоящей работе используется метод расширяющейся координатной сетки (РКС), уже успешно применявшийся нами для расчёта МДЭС двойной фотоионизации гелия. Данный метод позволяет получить полную информацию о дифференциальном эффективном сечении в заданном диапазоне энергий налетающего фотона за один прогон программы. Это большое преимущество метода РКС по сравнению с другими часто используемыми методами «из первых принципов» [1,2,6,7,8], в которых требуется отдельный расчёт для каждого значения энергии фотона.

Метод расчёта

Метод расчёта основан на решении временного уравнения Шредингера с начальным состоянием, связанным с амплитудой однофотонной ионизации:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, 0) = \vec{e} \cdot (\vec{\epsilon}_1 + \vec{\epsilon}_2) \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (1)$$

где \vec{e} – вектор поляризации падающего излучения. Амплитуды и МДЭС получаются из волнового пакета с использованием преобразования расширяющейся координатной сетки:

$$\vec{r} = a(t)\vec{\xi}, \quad (2)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{a^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{2} a \dot{a} \xi^2\right) \Psi(\vec{\xi}, t), \quad (3)$$

где $\vec{\xi}$ – вектор проективных координат, $a = a(t)$ – множитель, зависящий только от времени, $\dot{a} = \frac{da}{dt}$ и $\Psi(\vec{\xi}, t)$ – «ведущая волновая функция» решения $\Psi(\vec{r}, t)$, которое удовлетворяет временному шредингероподобному уравнению

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{\xi}, t) = \left[\widehat{H}_0(a(t)\vec{\xi}) + \frac{1}{2} a(t) \ddot{a}(t) \xi^2 \right] \Psi(\vec{\xi}, t). \quad (4)$$

Фактор зависящей от времени параметризации выбран в форме

$$a(t) = \sqrt{1 + (\dot{a}_\infty t)^2}. \quad (5)$$

Функция $\Psi(\vec{\xi}, t)$ прямо пропорциональна амплитуде ионизации, следовательно, дифференциальное эффективное сечение двойной ионизации фотоном с энергией $\omega = E + I_{DI}$ может быть представлено в виде:

$$\sigma_\omega^{(3)}(\Omega_1, \Omega_2, E_1) = \frac{4\pi^2 \omega}{c} k_1 k_2 \dot{a}_\infty^{-6} \lim_{t \rightarrow \infty} |\Psi(\vec{\xi}_e(\vec{k}_1, t), \vec{\xi}_e(\vec{k}_2, t), t)|^2, \quad (6)$$

где $\vec{\xi}_e$ удовлетворяет соотношению

$$\dot{a}_\infty \vec{\xi}_e(\vec{k}, t) = \frac{\vec{r}_e(\vec{k}, t)}{t} = \vec{k} + Z \frac{\ln(1 + \frac{k^3 t}{Z})}{k^2 t} \vec{k}. \quad (7)$$

Здесь $\vec{r}_e(\vec{k}, t)$ – приближённое положение выбитого электрона, имеющего на бесконечности импульс \vec{k} в момент времени t , Z – заряд остаточного иона. Заметим, что в выражении (7) для состояния выбитого электрона мы приняли во внимание кулоновскую поправку, которая обеспечивает существенное усиление сходимости по t , по сравнению с более простым выражением $\vec{\xi}_e = \frac{\vec{k}}{\dot{a}_\infty}$, использованным в работе [5].

Кроме чисто двухэлектронных мишеней, мы исследовали процесс одновременной двойной ионизации электронов с К-оболочки нейтральных атомов бериллия и лития. Для этого мы использовали приближение «замороженной внешней оболочки». В основе этого приближения лежит то, что динамика двух внутренних электронов-мишеней учитывается «из первых принципов», а влияние двух внешних электронов с L-оболочки, состояние которых считается неизменным в течение столкновения, учитывается с помощью эффективного модельного потенциала

$$U_{eff}(r) = -\frac{Z - N_L(1 - e^{-\alpha_L r})}{r}. \quad (8)$$

Здесь параметр экранирования α_L вычисляется при помощи метода, описанного в [9]. Для лития $\alpha_L = 0,5894$, заряд ядра $Z = 3$, число электронов на L-оболочке $N_L = 1$, конфигурация «родительского» иона [9] полагалась $1s^1 2s^1$. Для бериллия $\alpha_L = 0,7824$, $Z = 4$, $N_L = 2$ и конфигурация «родительского» иона $1s^1 2s^2$. Волновые функции начального состояния мишеней рассчитывались нами с помощью эволюции волнового пакета в мнимом времени.

На рисунке 2 представлена зависимость плотности вероятности до начала расширения, проинтегрированной по угловым переменным, от радиальных координат двух электронов. На другом рисунке то же распределение показано при большом значении времени t . «Стенки» вблизи боковых плоскостей на рисунке 2 соответствуют однократно ионизированным состояниям, а пик вблизи центра – связанным состояниям. Оставшаяся гладкая часть распределения соответствует двукратно ионизированным состояниям.

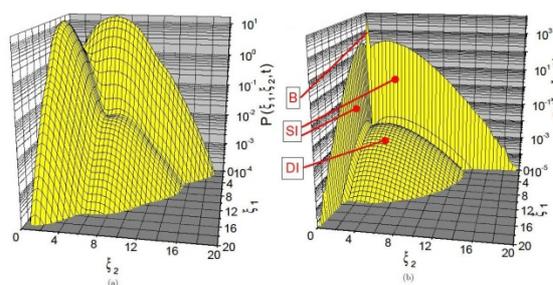


Рис. 2. Зависимость плотности вероятности от радиальных координат двух электронов ξ_1, ξ_2 : а) до расширения ($t = 3$), б) при расширении ($t = 1000$).

Результаты

Известно, что если налетающее излучение линейно поляризовано в направлении оси Oz , МДЭС ДФИ может быть представлено через чётную и нечётную амплитуды:

$$\frac{d^3\sigma}{dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2} = |a_g(E_1, E_2, \theta_{12})(\cos\theta_1 + \cos\theta_2) + a_u(E_1, E_2, \theta_{12})(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)|^2, \quad (9)$$

где нечётная амплитуда $a_u = 0$ для $E_1 = E_2$, а чётная амплитуда, часто называемая параметром корреляции, может быть аппроксимирована гауссовской кривой:

$$a_g(E_1, E_2, \theta_{12}) \approx A \exp[-2 \ln 2 \frac{(\theta_{12} - \pi)^2}{Y^2}]. \quad (10)$$

Параметр Y имеет размерность угла и хорошо описывает взаимодействие между электронами и угловое распределение.

Сравнение зависимостей Y от E для различных мишеней представляется лучшим способом для выявления приближённого аналитического закона зависимости углового распределения от заряда. На рис. 3 показаны зависимости Y от E для двойной фотоионизации H^- , He , Li^+ и Be^{2+} , а также ионизации электронов из К-оболочки Li и Be и в расчёте на суммарную энергию электронов из интервала $E \in [1, 100]$ эВ для H^- , $E \in [2, 400]$ эВ для He и $E \in [4, 400]$ эВ для других мишеней.

На рис. 3б те же кривые представлены в единицах $\frac{E}{Z^2}$ по оси абсцисс. Согласно [3],

зависимости Y от $\frac{E}{Z^2}$ практически одинаковы для различных мишеней. Видно, что кривые для гелиеподобных ионов имеют идентичную структуру и отличаются лишь сдвигом по вертикали.

Эта «трансляционная симметрия» не очень точная, и приблизительно такой же вид кривые

будут иметь и при параметризациях $\frac{E}{I_{DI}}$ и $\frac{E}{I_2}$, что согласуется с выводами работ [1], и [6,10]

соответственно. Под I_2 для нейтрального атома в данном контексте понимается ионизационный потенциал для электрона с К-оболочки единично заряженного иона, уже лишившегося одного электрона с К-оболочки. Для гелиеподобных ионов I_2 есть

ионизационный потенциал последнего электрона, то есть $I_2 = \frac{Z^2}{2}$. Однако результаты для

ионизации электрона с К-оболочки лития и бериллия демонстрируют, что закон $\frac{E}{Z^2}$ более

фундаментален по крайней мере для высоких энергий. Y для нейтральных мишеней с возрастанием суммарной энергии электронов стремится к значениям для соответствующих ионов и в итоге практически совпадает с ними. Этот факт согласуется с нашими ожиданиями. В дипольном режиме существуют два механизма двойной ионизации: «стряхивание» и «рассеяние в конечном состоянии», оба процесса начинаются с выбивания одного из электронов падающим фотоном. При «стряхивании» второй электрон выбивается внезапным изменением потенциала после выбивании первого электрона. При рассеянии в конечном состоянии второй электрон выбивается первым при столкновении с ним. В дипольном режиме импульсом фотона можно пренебречь, а суммарный момент выбитых электронов, $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$, должен быть уравновешен отдачей ядра $\vec{q} = -\vec{P}$. Второй электрон в таком случае может получить больший импульс только при близком столкновении с быстрым первым электроном при рассеянии в конечном состоянии, или когда оба электрона изначально расположены рядом с ядром и при «стряхивании» их импульсы компенсируются благодаря непосредственному взаимодействию с последним. Иными словами, преобладающий вклад в матричный элемент перехода при высоких энергиях вносит область двойного столкновения $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$, где отталкивающее действие двух внутренних электронов друг на друга сильнее, чем

взаимодействие с внешними электронами, и область вблизи ядра, где влияние внешней оболочки минимально и, следовательно, волновые функции (и начального, и конечного состояний) атома и соответствующего иона совпадают. Соответствующим образом, при высоких энергиях значения гамма для атома и иона должны совпадать достаточно точно. В масштабах же $\frac{E}{I_{DI}}$ и $\frac{E}{I_2}$ эта картина нарушается из-за того, что I_{DI} и I_2 для иона и К-оболочки соответствующего нейтрального атома сильно отличаются, и кривые, соответствующие нейтральным атомам и ионам, пересекаются. Таким образом, полученный нами закон зависимости от заряда может быть сформулирован следующим образом: при равенстве соотношений $\frac{E}{Z^2}$ и при достаточно больших значениях энергии максимумы тройного дифференциального эффективного сечения для различных ионов смещены относительно друг друга на угол, который практически не зависит от E . С другой стороны, при энергиях, соответствующих пересечению кривых на рис. 4а, угловые распределения для разных ионов должны совпадать в пределах применимости гауссовского приближения (10) для параметра корреляции.

Заклучение

Мы сравнили многократные дифференциальные эффективные сечения двойной фотоионизации нескольких двухэлектронных мишеней, рассчитанные "из первых принципов" с помощью метода расширяющейся координатной сетки, для случая, когда вылетающие электроны имеют одинаковые энергии. На основании результатов численных расчётов сформулирован приближённый аналитический закон зависимости углового распределения от заряда ядра. Найдены значения суммарной энергии испущенных электронов, при которых угловые распределения для различных мишеней должны совпадать.

Данная работа была поддержана грантами CRDF BRHE REC-006 SR-006-X1/B75M06 Y3-P-06-08 и РФФИ 08-01-00604а.

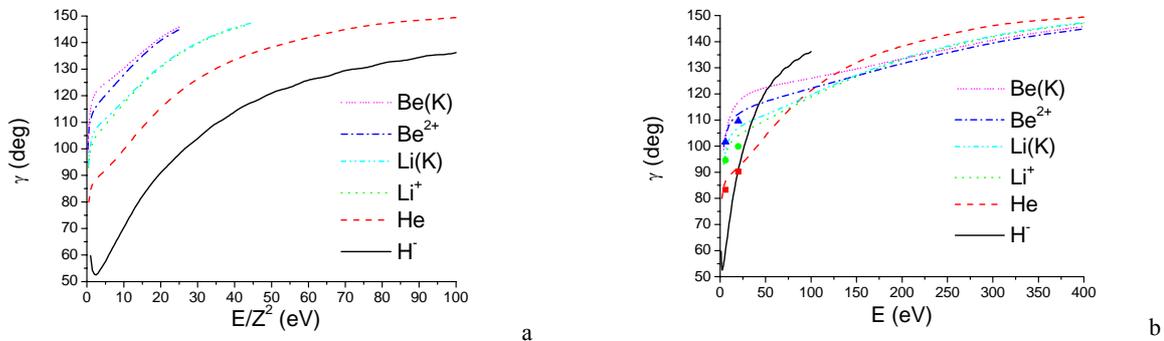


Рис.3. Зависимость гауссовской ширины от энергии для H^- (сплошная линия), He (штриховая линия), Li^+ (пунктирная линия), Be^{2+} (штрих-пунктир), К-оболочки Li (штрих-пунктир-пунктир) и К-оболочки Be (частый пунктир). Квадраты, кружки и треугольники - BCCP результаты [1] для He , Li^+ , Be^{2+} , соответственно

Литература

1. M. Foster and J. Colgan, J. Phys. B 39, 5067 (2006).
2. F. L. Yip, D. A. Horner, C. W. McCurdy, and T. N. Rescigno, Phys. Rev. A 75, 042715 (2007).
3. Y. Qiu and J. Burgdorfer, Phys. Rev. A 59, 2738 (1999).
4. R. Wehlitz and S. B. Whitfield, J. Phys. B 34, L719 (2001).
5. V.V. Serov, V.L. Derbov, B.B. Joulakian, and S.I. Vinitisky, Phys. Rev. A 75, 012715 (2007).
6. A. S. Kheifets and I. Bray, Phys. Rev. A 75, 042703 (2007).
7. C. W. McCurdy, D. A. Horner, T. N. Rescigno, and F. Martin, Phys. Rev. A 69, 032707 (2004).
8. F. Citrini, L. Malegat, P. Selles, and A. K. Kazansky, Phys. Rev. A 67, 042709 (2003).
9. F. J. Rogers, B.G. Wilson, and C.A. Iglesias, Phys. Rev. A 38, 5007 (1988)
10. R. Wehlitz, D. Lukic, and J. B. Bluett, Phys. Rev. A 71, 012707 (2005).

Формирование изображения прямоугольного источника в дифракционно-ограниченной оптической системе

А. А. Гребенюк

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Предложен метод оценки качества оптической системы путем сравнения сформированного ею изображения и изображения, сформированного дифракционно-ограниченной оптической системой, имеющей те же апертурные углы. Предложен метод расчета распределения интенсивности света в изображении длинной полосы конечной ширины, сформированном дифракционно-ограниченной оптической системой. Проведена экспериментальная проверка правильности работы предложенного метода.

Введение

Качество оптической системы может быть определено различными способами. В данной работе обсуждается метод быстрого исследования качества оптической системы. Метод заключается в сравнении изображения, сформированного системой, с изображением, полученным в дифракционно-ограниченной системе, имеющей те же апертурные углы, что и исследуемая. При этом изображение, формируемое исследуемой системой, получается экспериментально, а изображение, формируемое дифракционно-ограниченной системой, рассчитывается по заданной модели. В расчет входит определение распределения интенсивности света в изображении тест-объекта при дифракции Фраунгофера на круглой апертуре.

Длинная линия конечной ширины является хорошим тест-объектом для предложенного сравнения по следующим причинам:

1) «Длинная» означает здесь значительно длиннее диаметра диска Эйри. Это позволяет рассматривать одномерное (поперек полосы) распределение интенсивности (для точек, удаленных от краев полосы). Математически это означает переход к пределу при стремлении длины полосы к бесконечности.

2) Если полоса предполагается бесконечно тонкой (т. е. полоса переходит в линию), то, во-первых, такой тест-объект трудно реализовать. Во-вторых, если присутствует отклонение экспериментально полученного изображения от теоретически вычисленного для дифракционно-ограниченной оптической системы, может быть трудно сказать, вызвано это отклонение несовершенством исследуемой оптической системы или несостоятельностью модели, предполагающей ширину полосы бесконечно малой. Поэтому правильнее учитывать конечность ширины полосы при построении модели.

В предложенном методе освещение тест-объекта квазимонохроматическое (что позволяет рассматривать оптическую систему как фильтр пространственных частот без рассмотрения временных) и некогерентное.

Анализ известных формул

Если аберрации оптической системы не изменяются слишком быстро по полю изображения, то распределение интенсивности в изображении может быть представлено в виде свертки [1]:

$$I(x', y') = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(x, y) D(x'-x, y'-y) dx dy, \quad (1)$$

где $I_0(x, y)$ – распределение интенсивности в изображении, соответствующее геометрической оптике, $D(x, y)$ – функция рассеяния точки (ФРТ), которая в случае дифракционно-ограниченной оптической системы имеет вид:

$$D(x', y') = \frac{\pi \cdot a^2}{\lambda^2 \cdot R^2} \cdot \left[\frac{2 \cdot J_1\left(\frac{ka}{R} \cdot \rho\right)}{\frac{ka}{R} \cdot \rho} \right]^2, \quad (2)$$

где J_1 – функция Бесселя первого рода первого порядка, a – радиус выходного зрачка, R – расстояние между краем выходного зрачка и центром плоскости изображения, λ – длина волны света, $k = 2\pi / \lambda$, $\rho = \sqrt{x'^2 + y'^2}$. Формула (2) записана таким образом, чтобы удовлетворялось условие нормировки [2]. Далее будем использовать обозначение $\zeta = \frac{ka}{R} \rho$ (или $\zeta = \frac{ka}{R} x'$, если рассматривается одномерный случай). В дальнейшем $D(x, y)$ будет обозначаться ФРТ (2) дифракционно-ограниченной системы. В случае бесконечно длинной полосы конечной ширины (1) принимает вид:

$$I(x') = \int_{-\Delta x'/2}^{\Delta x'/2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} D(x'-x, y'-y) dy, \quad (3)$$

где $\Delta x'$ – ширина полосы. Результат для светящейся полуплоскости

$$I(x') = \int_{-\infty}^0 dx \int_{-\infty}^{+\infty} D(x'-x, y'-y) dy \quad (4)$$

известен [3] и описывается точной формулой

$$\begin{aligned} I_1(\zeta) &= \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left[(-1)^{m-1} \frac{(2m+1)}{(2m-1)} \cdot \frac{2^{2m} \zeta^{2m-1}}{1^2 \cdot 3^2 \cdot \dots \cdot (2m+1)^2} \right] = \\ &= \frac{1}{2} - \frac{4}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \left[(-1)^m \frac{(2m+3)}{(2m+1)} \cdot \frac{2^{2m+1} \zeta^{2m+1}}{\prod_{j=0}^{m+1} (2j+1)^2} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

или приближенной формулой

$$I_2(\zeta) = \frac{2}{\pi^2} \left(\frac{1}{\zeta} + \frac{1}{12\zeta^2} \right) - \frac{1}{2\pi^{3/2}} \frac{\cos(2\zeta + \pi/4)}{\zeta^{5/2}}, \quad (6)$$

справедливой для больших ζ . Распределения интенсивности, построенные с использованием формул (5) и (6) приведены на рис. 1.

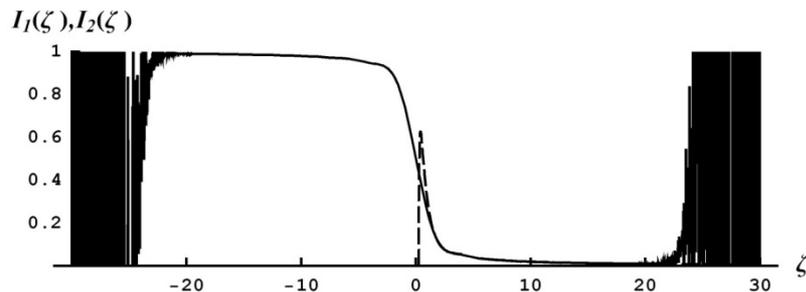


Рис. 1. Распределение интенсивности в изображении полуплоскости, построенное по формуле (5) с использованием 100 элементов ряда (сплошная линия) и по формуле (6) (пунктирная линия, сливающаяся со сплошной при больших значениях аргумента).

Из (5) или непосредственно из (3) может быть получено, что распределение интенсивности в изображении полосы дается формулой

$$I(\zeta) = \frac{4}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (2m+3) \cdot 2^{2m+1} \left[(\zeta + \Delta\zeta/2)^{2m+1} - (\zeta - \Delta\zeta/2)^{2m+1} \right]}{(2m+1) \prod_{j=0}^{m+1} (2j+1)^2}, \quad (7)$$

где $\Delta\zeta = \frac{ka}{R}\Delta x'$. Распределения интенсивности, построенные с использованием формулы (7) приведены на рис. 2.

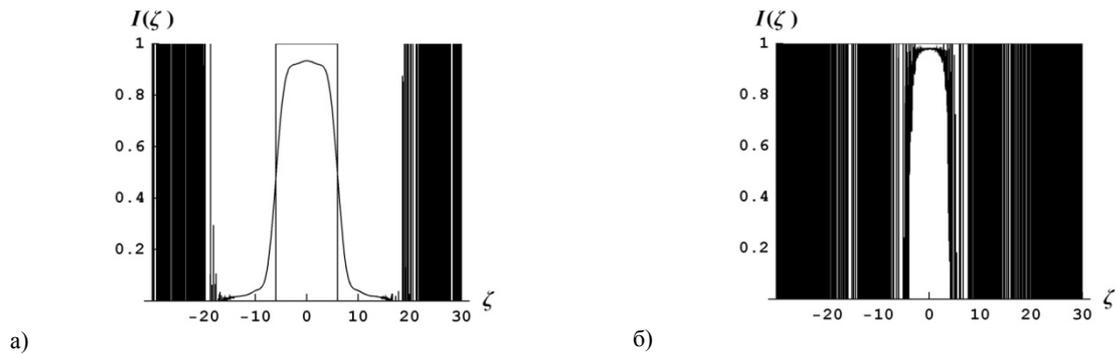


Рис. 2. Распределение интенсивности в изображении бесконечно длинной полосы конечной ширины, построенное по формуле (7) с использованием 100 элементов ряда: а) при $\Delta\zeta = 12$; б) при $\Delta\zeta = 40$. Распределение интенсивности, соответствующее геометрической оптике показано прямоугольником.

Из рис. 2 видно, что (7), будучи математически верной, не дает правильного графика, вследствие конечности числа элементов ряда, используемых при вычислении. Исток этой проблемы виден из рис. 1: точная формула (5) перестает работать при больших ζ . Наличие (6) решает эту проблему для изображения полуплоскости, но не для изображения полосы. Значит, необходим метод комбинирования (5) и (6) в единую формулу (с логической структурой) с тем, чтобы эта формула была практически применима для вычисления.

Новый метод расчета распределения интенсивности в изображении длинной полосы конечной ширины

С физической точки зрения, (3) есть суммирование вкладов распределений интенсивности точек геометрического изображения. Для получения практически применимой формулы мы должны учитывать эти вклады, используя точную (5) или приближенную (6) формулы в зависимости от расстояния между точкой, вклад которой мы учитываем, и рассматриваемой точкой. Математически это означает разделение интеграла (3) на части, работающие на соответствующих расстояниях. Из рис. 1 видно, что существует величина ζ , до которой работает (5) и начиная с которой работает (6). Обозначим ее $\delta\zeta/2$. Отметим, что чем меньше $\delta\zeta/2$, тем меньше число элементов ряда (5), необходимых для вычисления, но тем хуже точность аппроксимации (5) посредством (6). Значит, существует оптимальное (для требуемой точности) значение $\delta\zeta/2$. Для графика на рис. 1 может быть принято значение $\delta\zeta/2 = 8$. Приведенные рассуждения ведут к рассмотрению двух основных случаев: $\Delta\zeta > \delta\zeta$ и $\Delta\zeta \leq \delta\zeta$.

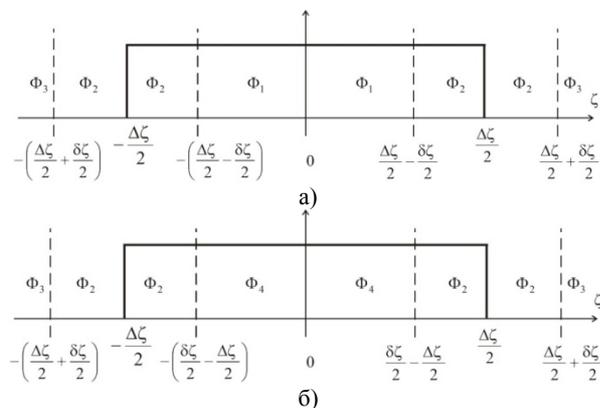


Рис. 3. Схема вывода улучшенной формулы для работы при: а) $\Delta\zeta > \delta\zeta$, б) $\Delta\zeta \leq \delta\zeta$.

Улучшенная формула, таким образом, принимает вид:

$$I(\zeta) = \begin{cases} \Delta\zeta > \delta\zeta, & \begin{cases} |\zeta| < \frac{\Delta\zeta}{2} - \frac{\delta\zeta}{2}, & \Phi_1(\zeta) \\ \frac{\Delta\zeta}{2} - \frac{\delta\zeta}{2} \leq |\zeta| < \frac{\Delta\zeta}{2} + \frac{\delta\zeta}{2}, & \Phi_2(\zeta) \\ \frac{\Delta\zeta}{2} + \frac{\delta\zeta}{2} \leq |\zeta|, & \Phi_3(\zeta) \end{cases} \\ \Delta\zeta \leq \delta\zeta, & \begin{cases} |\zeta| < \frac{\delta\zeta}{2} - \frac{\Delta\zeta}{2}, & \Phi_4(\zeta) \\ \frac{\delta\zeta}{2} - \frac{\Delta\zeta}{2} \leq |\zeta| < \frac{\Delta\zeta}{2} + \frac{\delta\zeta}{2}, & \Phi_2(\zeta) \\ \frac{\Delta\zeta}{2} + \frac{\delta\zeta}{2} \leq |\zeta|, & \Phi_3(\zeta) \end{cases} \end{cases}, \quad (8)$$

где

$$\Phi_1(\zeta) = 1 - I_2\left(\frac{\Delta\zeta}{2} - |\zeta|\right) - I_2\left(\frac{\Delta\zeta}{2} + |\zeta|\right), \quad (9)$$

$$\Phi_2(\zeta) = I_1\left(|\zeta| - \frac{\Delta\zeta}{2}\right) - I_2\left(|\zeta| + \frac{\Delta\zeta}{2}\right), \quad (10)$$

$$\Phi_3(\zeta) = I_2\left(|\zeta| - \frac{\Delta\zeta}{2}\right) - I_1\left(|\zeta| + \frac{\Delta\zeta}{2}\right), \quad (11)$$

$$\Phi_4(\zeta) = I_1\left(|\zeta| - \frac{\Delta\zeta}{2}\right) - I_1\left(|\zeta| + \frac{\Delta\zeta}{2}\right). \quad (12)$$

Распределения интенсивности, построенные с использованием формулы (8) приведены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что формула (8) позволяет получить требуемый график.

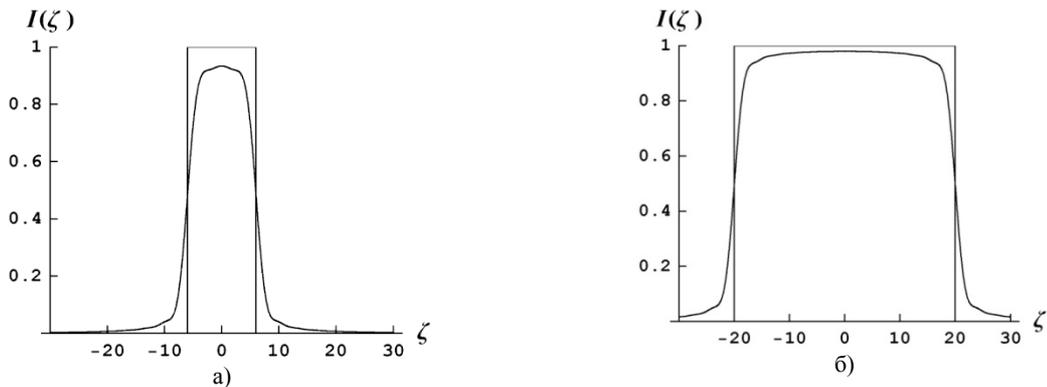


Рис. 4. Распределение интенсивности в изображении бесконечно длинной полосы конечной ширины, построенное по формуле (8) с использованием 100 элементов ряда, $\delta\zeta/2 = 8$: а) при $\Delta\zeta = 12$; б) при $\Delta\zeta = 40$. Распределение интенсивности, соответствующее геометрической оптике, показано прямоугольником.

Экспериментальное исследование

В данной работе была проведена экспериментальная проверка правильности и практической применимости полученной формулы (8). Схема эксперимента приведена на рис. 5. Свет от некогерентного источника с широким спектром излучения проходит через светофильтр и падает на матовый полупрозрачный экран. Участок матового экрана, ограниченный прямоугольным отверстием в непрозрачном экране, является используемым тест-объектом – длинной полосой конечной ширины. Матовый полупрозрачный экран и непрозрачный экран с прямоугольным отверстием расположены вплотную. Их совместное использование позволяет

получить высококонтрастную светящуюся полосу с шириной, равной ширине отверстия. Это некогерентный источник квазимонохроматического излучения, служащий в эксперименте тест-объектом.

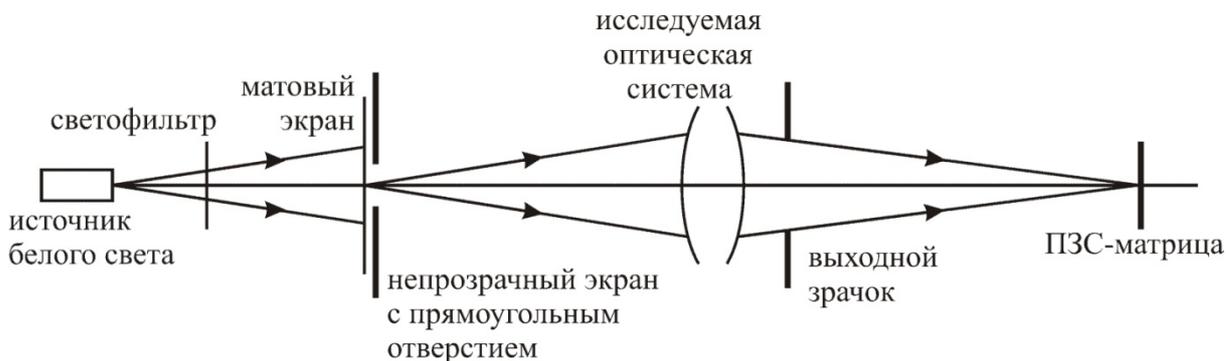


Рис. 5. Схема эксперимента.

Полученные экспериментально распределения интенсивности в изображении, сформированном оптической системой на ПЗС-матрице при одних и тех же значениях R , λ , $\Delta\zeta$, но разных размерах радиуса выходного зрачка a приведены на рис. 6. По оси ординат отложены относительные единицы, где нуль соответствует интенсивности засветки матрицы, а единица – максимуму (усредненному) интенсивности света в изображении тест-объекта. Рассмотрение в относительных единицах вызвано тем, что интерес представляет только относительное распределение интенсивности, а не ее абсолютная величина [4]. На рис. 6 приведено также распределение интенсивности, построенное по формуле (8) с использованием 100 элементов ряда при $\delta\zeta/2 = 8$ по известным значениям параметров R , λ , $\Delta\zeta$ и размеру выходного зрачка, соответствующем экспериментальному распределению на рис. 6 (а) в пределах от 0 до 1 относительных единиц.

Проведение сравнения экспериментально полученного распределения интенсивности для реальной оптической системы и теоретически вычисленного для дифракционно-ограниченной составляет суть предложенного метода. Из рис. 6 (а) видно, что полученная формула работает правильно, т. е. в случае малого заднего апертурного угла, когда исследуемая система дифракционно ограничена, теоретическое и экспериментальное распределения совпадают.

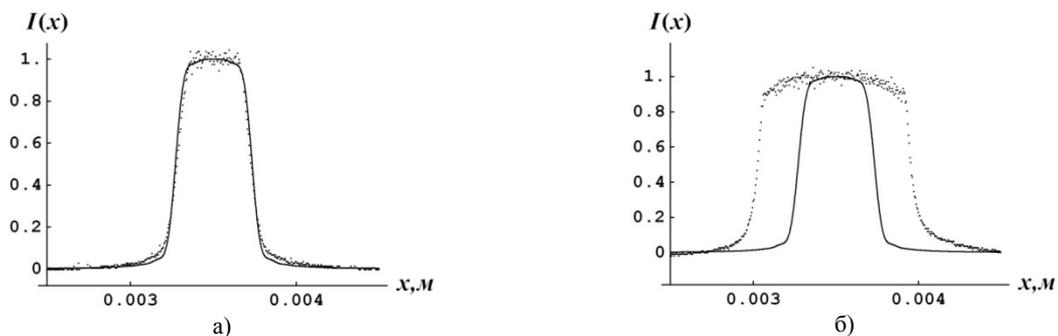


Рис. 6. Сравнение экспериментального (точки) и теоретического (сплошная линия) распределений интенсивности в случаях а) малого выходного зрачка; б) большого выходного зрачка.

Из рис. 6 (б) видно, что в случае большого заднего апертурного угла, когда изображение, формируемое оптической системой, определяется aberrациями, предложенный метод позволяет обнаружить несовершенство исследуемой оптической системы. (Теоретический график на рис. 6 (б) вычислен для того же значения a , что и в случае рис. 6 (а), однако это не существенно, поскольку a в случае (б) больше соответствующего значения в случае (а) и при подстановке a , соответствующего случаю (б), отличие экспериментального графика от теоретического было еще больше).

Выводы

Предложенный в данной работе метод оценки качества оптической системы позволяет оценить степень отклонения изображения, даваемого исследуемой системой, от определяемого только дифракцией. Он относительно прост в реализации. Полученная формула, описывающая распределение интенсивности в изображении удобного для этого сравнения тест-объекта – длинной полосы конечной ширины, не требует больших вычислительных мощностей для расчета теоретического распределения. Экспериментальная проверка подтвердила применимость длинной полосы конечной ширины в качестве удобного тест-объекта, а также правильность работы полученной формулы и ее практическую применимость при использовании предложенного метода.

Литература

1. А. Марешаль, М. Франсон Структура оптического изображения. / Пер. с фр. – М.: Мир, 1964. – 296 с.
2. Вычислительная оптика: Справочник / Под общ. ред. М. М. Русинова. Изд. 2-е. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 424 с.
3. Дж. В. Стрэтт (Рэлей) Волновая теория света. / Пер с англ. – М. – Л.: Гос. изд-во техн-теор лит., 1940. – 208 с.
4. М. Борн, Э. Вольф Основы оптики. / Пер. с англ. – М.: Наука, 1973. – 720 с.

Перепутывание в двухатомной модели тависа-каммингса с двухфотонными невырожденными переходами

Е.К. Башкиров, М.П. Ступацкая

Самарский государственный университет

В настоящее время для генерации перепутанных состояний используются различные физические системы, включая атомы и ионы в резонаторах и ловушках [1]. Для целей квантовой связи и квантовых вычислений нужны максимально перепутанные чистые состояния. В силу декогерентности, возникающей за счет взаимодействия с окружающей средой (шумом), возникают значительные трудности при сохранении чистых перепутанных состояний. Однако в некоторых случаях шум, напротив, может выступать в качестве источника возникновения неклассических эффектов в атомных системах, в том числе квантового перепутывания состояний атомов и поля, а также состояний отдельных атомов [2]. В частности, было выяснено, что тепловое поле может приводить к перепутыванию состояний двухуровневых атомов [3-5] в идеальном резонаторе. Диполь-дипольное взаимодействие атомных систем является естественным механизмом возникновения атомного перепутывания. Наличие диполь-дипольного взаимодействия атомов, в частности, может привести к значительному увеличению степени перепутывания двух атомов, взаимодействующих с модой теплового поля в идеальном резонаторе как посредством однофотонных переходов [6], так и вырожденных двухфотонных переходов [7]. Физически диполь-дипольное взаимодействие можно увеличить, уменьшая относительное расстояние между атомами в резонаторе. Преимущество такой схемы заключается в том, что относительное расстояние между атомами можно легко контролировать. В настоящее время в современных магнитных ловушках Пауля, охлажденные атомы могут быть заперты на расстояниях порядка длины волны излучения [1]. В этом случае параметр диполь-дипольного взаимодействия становится сравнимым с константой диполь-фотонного взаимодействия. В результате, такие экспериментальные установки могут быть использованы для генерации значительной степени перепутывания атомов, даже при наличии шума. В работе [8] мы исследовали влияние прямого диполь-дипольного взаимодействия между двумя двухуровневыми атомами на перепутывание состояний этих атомов за счет невырожденного двухфотонного взаимодействия с тепловым двухмодовым полем в идеальном резонаторе. При этом мы ограничились рассмотрением только одного начального состояния атомной системы, когда один из атомов возбужден, а другой находится в основном состоянии. При этом мы показали, что для выбранного начального атомного состояния диполь-дипольное взаимодействие увеличивает степень атомного перепутывания. Такой результат не является удивительным, поскольку

гамильтониан взаимодействия модели Тависа-Каммингса переводит указанное выше начальное состояние атомов в максимально перепутанное состояние. Представляет интерес исследовать степень атом-атомного перепутывания и для других начальных состояний атомов.

Рассмотрим систему двух идентичных двухуровневых атомов, взаимодействующих с двумя модами квантового электромагнитного поля в идеальном резонаторе посредством невырожденных двухфотонных переходов. Предположим, что частоты резонаторных мод находятся в точном двухфотонном резонансе с частотами атомных переходов. Гамильтониан рассматриваемой системы в представлении взаимодействия может быть записан в виде

$$H_I = \hbar g \sum_{j=1}^2 (a_1^+ a_2^+ R_j^- + R_j^+ a_1 a_2) + \hbar \Omega (R_1^+ R_2^- + R_2^+ R_1^-). \quad (1)$$

Здесь a_i^+ и a_i – операторы рождения и уничтожения фотонов i -ой моды поля ($i = 1, 2$), R_j^\pm – операторы переходов в j -ом двухуровневом атоме ($j = 1, 2$), g – константа невырожденного двухфотонного взаимодействия двухуровневого атома с двухмодовым полем, Ω – константа прямого диполь-дипольного взаимодействия между атомами.

Рассматриваемая система имеет унитарную динамику, описываемую оператором эволюции $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$. Обозначим через $|+\rangle$ и $|-\rangle$ возбужденное и основное состояние изолированного двухуровневого атома. В двухатомном базисе $|+, +\rangle$, $|+, -\rangle$, $|-, +\rangle$, $|-, -\rangle$ оператор эволюции $U(t)$ может быть представлен в виде

$$U(t) = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & U_{14} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & U_{24} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & U_{34} \\ U_{41} & U_{42} & U_{43} & U_{44} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь использованы обозначения

$$\begin{aligned} U_{11} &= 1 + 2a_1 a_2 \frac{A}{\lambda} a_1^+ a_2^+, & U_{14} &= 2a_1 a_2 \frac{A}{\lambda} a_1 a_2, \\ U_{41} &= 2a_1^+ a_2^+ \frac{A}{\lambda} a_1^+ a_2^+, & U_{44} &= 1 + 2a_1^+ a_2^+ \frac{A}{\lambda} a_1 a_2, \\ U_{12} &= U_{13} = a_1 a_2 \frac{B}{\theta}, & U_{21} &= U_{31} = \frac{B}{\theta} a_1^+ a_2^+, \\ U_{24} &= U_{34} = \frac{B}{\theta} a_1 a_2, & U_{42} &= U_{43} = a_1^+ a_2^+ \frac{B}{\theta}, \\ & & U_{22} &= U_{33} = \\ & & &= \frac{\exp\left[-i\frac{g}{2}(\alpha + \theta)t\right]}{4\theta} \left\{ [1 - \exp(i g \theta t)] \alpha + 2\theta \exp\left(i\frac{g}{2}(3\alpha + \theta)t\right) + \theta [1 + \exp(i g \theta t)] \right\}, \\ & & U_{23} &= U_{32} = \\ & & &= \frac{\exp\left[-i\frac{g}{2}(\alpha + \theta)t\right]}{4\theta} \left\{ [1 - \exp(i g \theta t)] \alpha - 2\theta \exp\left(i\frac{g}{2}(3\alpha + \theta)t\right) + \theta [1 + \exp(i g \theta t)] \right\}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} A &= \exp\left[-i\frac{g\alpha}{2}t\right] \left\{ \cos\left(\frac{g\theta}{2}t\right) + i\frac{\alpha}{\theta} \sin\left(\frac{g\theta}{2}t\right) \right\} - 1, \\ B &= \exp\left[-i\frac{g}{2}(\alpha + \theta)t\right] [1 - \exp(i g \theta t)] \end{aligned}$$

$$\text{и } \alpha = \frac{\Omega}{g}, \quad \lambda = 2(a_1 a_2 a_1^+ a_2^+ + a_1^+ a_2^+ a_1 a_2), \quad \theta = \sqrt{8(a_1 a_2 a_1^+ a_2^+ + a_1^+ a_2^+ a_1 a_2) + \alpha^2}.$$

Предположим, что в начальный момент времени электромагнитное поле находится в двухмодовом тепловом состоянии

$$\rho_F(0) = \rho_{F_1}(0) \otimes \rho_{F_2}(0), \quad (3)$$

где

$$\rho_{F_i}(0) = \sum_{n_i} p_{n_i} |n_i\rangle \langle n_i|$$

и весовые коэффициенты p_{n_i} есть

$$p_{n_i} = \frac{\bar{n}_i^{-n_i}}{(1 + \bar{n}_i)^{n_i+1}} \quad (i = 1, 2).$$

Здесь \bar{n}_i — среднее число фотонов в i -ой моде резонатора:

$$\bar{n}_i = (\exp(\hbar\omega_i/k_B T) - 1)^{-1}$$

где T — равновесная температура резонатора и k_B - постоянная Больцмана.

Рассмотрим возможность атомного перепутывания для различных начальных состояний атомной подсистемы. Для двухкубитной системы, описываемой матрицей плотности $\rho_A(t)$, в качестве меры перепутывания мы можем использовать параметр Переса-Хородецких ("negativity") [9], [10]

$$\varepsilon = -2 \sum_i \mu_i^-,$$

где μ_i^- - отрицательные собственные значения частично транспонированной (по переменным одного кубита) матрицы $\rho_A^{T_1}(t)$. Для случая $\varepsilon = 0$ состояние атомов является сепарабельным (между атомами отсутствуют квантовые корреляции), неравенство $\varepsilon > 0$ указывает на наличие атом-атомного перепутывания. Случай $\varepsilon = 1$ соответствует максимальной степени атом-атомного перепутывания.

Для исследования атом-атомного перепутывания с помощью параметра Переса-Хородецких нам потребуется редуцированная атомная матрица плотности. Для ее получения необходимо провести усреднение полной матрицы плотности по переменным поля

$$\rho_A(t) = \text{Tr}_F U(t) \rho(0) U^+(t). \quad (4)$$

Если атомы находятся первоначально в чистом состоянии, таком как $|+, +\rangle$, $|+, -\rangle$, $|-, +\rangle$, $|-, -\rangle$ или их суперпозиции, редуцированная атомная матрица плотности с использованием формул (3), (4) может быть представлена как

$$\rho_A(t) = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & E & 0 \\ 0 & E & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Для частично транспонированной по отношению к (5) атомной матрицы плотности $\rho_A^{T_1}(t)$ имеется всего одно собственное значение, которое может иметь отрицательный знак:

$$\mu_1^- = \frac{1}{2}(D + A - \sqrt{(D - A)^2 + 4|E|^2}).$$

Собственное значение μ_1^- становится отрицательным тогда и только тогда, когда $|E| > \sqrt{AD}$. При выполнении этого условия в качестве меры атом-атомного перепутывания может быть использована величина

$$\varepsilon = \sqrt{(D - A)^2 + 4|E|^2} - D - A. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь особенности атом-атомного перепутывания для некоторых начальных чистых состояний атомов. Пусть в начальный момент времени оба атома находятся в основном состоянии $|-, -\rangle$. Матричные элементы, входящие в формулу (6) в этом случае принимают вид:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{n_1 n_2} p_{n_1} p_{n_2} n_1 (n_1 - 1) n_2 (n_2 - 1) |F_{n_1-1, n_2-1}|^2, \\ D &= 1 + \sum_{n_1 n_2} p_{n_1} p_{n_2} (n_1 - 1)(n_2 - 1) |F_{n_1-1, n_2-1}|^2 + 2 \sum_{n_1 n_2} p_{n_1} p_{n_2} \sqrt{(n_1 - 1)} \sqrt{(n_2 - 1)} \operatorname{Re} F_{n_1-1, n_2-1}, \\ E &= \sum_{n_1 n_2} p_{n_1} p_{n_2} n_1 n_2 |S_{n_1-1, n_2-2}|^2, \end{aligned}$$

где $F = 2A/\lambda$ и $S = \nu B/\theta$.

Результаты численных расчетов для параметра перепутывания $\varepsilon(t)$ в рассматриваемом случае для различных значений константы диполь-фотонного взаимодействия показаны на рис. 1. В отличие от случая, рассмотренного в работе [8], зависимость параметра $\varepsilon(t)$ от константы диполь-дипольного взаимодействия имеет немонотонный характер. Такой же характер, как показывают численные расчеты, имеет зависимость параметра перепутывания от начальных интенсивностей мод поля. При этом перепутывание исчезает не только для больших (при высокой степени шума), но и для малых начальных значений средних чисел фотонов в модах. Последнее, очевидно, связано с тем, что в исследуемом случае оба атома находятся в основном состоянии, тогда для малых интенсивностей мод состояние поля близко к вакуумному. В этом случае поле слабо влияет на динамику атомов. В результате, при $t > 0$ чистое атомное состояние почти не изменяется, и перепутывание состояний атомов не возникает.

Пусть в начальный момент времени оба атома возбуждены, т.е. находятся в состоянии $|+, +\rangle$. Матричные элементы, входящие в формулу (6) в этом случае принимают вид:

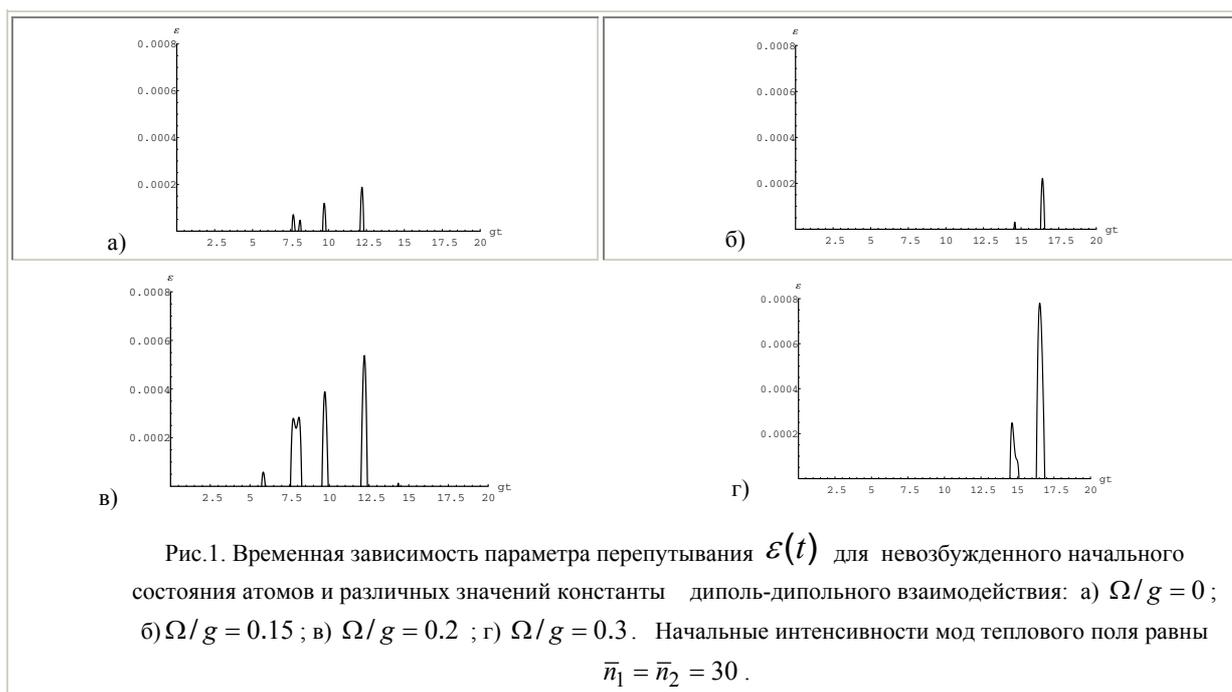
$$\begin{aligned} A &= 1 + \sum_{n_1 n_2} p_{n_1} p_{n_2} (n_1 + 1)(n_2 + 1) |F_{n_1+1, n_2+1}|^2 + 2 \sum_{n_1 n_2} p_{n_1} p_{n_2} \sqrt{(n_1 + 1)} \sqrt{(n_2 + 1)} \operatorname{Re} F_{n_1+1, n_2+1}, \quad (7) \\ D &= \sum_{n_1 n_2} p_{n_1} p_{n_2} (n_1 + 1)(n_1 + 2)(n_2 + 1)(n_2 + 2) |F_{n_1+1, n_2+1}|^2, \\ E &= \sum_{n_1 n_2} p_{n_1} p_{n_2} (n_1 + 1)(n_2 + 1) |S_{n_1+1, n_2+2}|^2. \end{aligned}$$

Численные вычисления на основе формул (6), (7) указывают на отсутствие атом-атомного перепутывания при любых параметрах рассматриваемой модели. Подобная же ситуация имеет место в случае однофотонного и вырожденного двухфотонного взаимодействий.

Таким образом, в настоящей работе нами исследовано атомное перепутывание в системе двух дипольно связанных двухуровневых атомов, взаимодействующих посредством двухфотонных невырожденных переходов с двухмодовым тепловым полем в идеальном резонаторе. Нами найдено точное выражение для оператора эволюции двухатомной модели и на его основе рассчитан параметр перепутывания Переса-Хородецких для различных чистых начальных состояний атомной системы. На основе численного моделирования параметра перепутывания предсказана возможность атом-атомного перепутывания в модели за счет взаимодействия атомов через тепловое поле. Показано, что зависимость степени перепутывания от константы диполь-дипольного взаимодействия имеет немонотонный характер.

Литература

1. Experimental aspects of quantum computing / Ed. H. O. Everitt. – New York: Springer Science, 2005. – 317 p.
2. S. Bose, I. Fuentes-Guridi, P.L. Knigh, V. Vedral Subsystem purity as an enforcer of entanglement // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – P. 050401(1-4).
3. M.S. Kim, J. Lee., D. Ahn, P.L. Knigh Entanglement induced by a single-mode heat environment // Phys. Rev. 2002. – V. A65. – №65. – P. 040101(1-4).
4. L. Zhou, H.S. Song. Entanglement induced by a single-mode thermal field and criteria for entanglement // J. Opt. – 2002. – V. B4. – P. 425-429.
5. E.K. Bashkirov Entanglement induced by the two-mode thermal noise // Laser Phys. Lett. – 2006. – V.3. – №3. – P. 145-150
6. L.S. Aguiar, P.P. Munhoz, A. Vidiella-Barranco, J.A. Roversi The entanglement of two dipole-dipole coupled in a cavity interacting with a thermal field // J. Op. – 2005. – V. B7. – P. S769-771.
7. X-P Liao, M-F. Fang, J-Wu Cai, X-J. Zheng The entanglement of two dipole-dipole coupled atoms interacting with a thermal field via two-photon process // Chinese Physics. – 2008. – V. B17. – № 6. – P. 2137-2142.
8. Е.К. Башкиров, Е.В. Гаранова, М.П. Ступацкая Перепутывание двух атомов, индуцированное двухмодовым тепловым шумом, с учетом диполь-дипольного взаимодействия // Теоретическая физика. – 2008. – № 9. – С. 179 – 187.
9. A. Peres Separability criterion for density matrices // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V.77. – № 8. – P. 1413 - 1415.
10. R. Horodecki, M. Horodecki, P. Horodecki Separability of mixed states: Necessary and sufficient conditions // Phys. Lett. – 1996. – V. A223. – P. 333-339.



AFM – исследование магнитных свойств наночастиц

Е.К. Волкова, В.И. Кочубей

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского.

В настоящее время большое внимание уделяется изучению ферромагнитных наноматериалов. Магнитные наночастицы находят применение в различных областях - от биомедицины до информационных технологий. Например, наблюдается тенденция к широкому использованию магнитных частиц в медицине в качестве переносчиков лекарственных препаратов. Это объясняется тем, что такие частицы допускают управление внешним магнитным полем. Магнитные наночастицы находят широкое применение в диагностике и лечения туберкулеза. В технике – для усовершенствования устройств магнитной памяти. Наиболее широкое применение в науке и технике находят наночастицы на основе оксида железа, поэтому изучение их свойств наиболее актуально. Следует отметить, что свойства магнитных наночастиц и частиц с размерами от долей микрона и выше различны, несмотря на то, что данные размеры так же находятся в нанодиапазоне [1,2].

По свойствам магнитные наночастицы подразделяются на два класса: суперпарамагнитные (обычно с размерами от 1—10 nm) и ферромагнитные (10—50nm).

Наличие в них магнитных свойств можно объяснить упорядочиванием атомов внутри каждой частицы, характерным для ферромагнетиков.

В атмосфере при обычных условиях наночастицы окружены пленкой окисла, толщина которой соизмерима с размером частицы. Этот факт осложняет экспериментальное изучение магнитных частиц, а также их сплавов, поэтому они изготавливаются в специальных матрицах, либо окружаются оболочкой из материала, который предотвращает процесс окисления. [3]. При этом макроструктуры, содержащие в себе магнитные наночастицы, под действием внешнего магнитного поля ведут себя как единый магнитный материал.

Для исследования пространственного распределения формы, распределения, размеров и характеристик наночастиц с высоким разрешением интенсивно применяется сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). СЗМ позволяет исследовать свойства заданных структур не только в вакууме, но и в газообразной или жидкой среде, что отличает её от электронной микроскопии. [4] Еще одним достоинством СЗМ является возможность изучения характеристик объектов, подверженных воздействию внешних факторов, например различных полей. В случае магнитного поля СЗМ дает возможность получить информацию о магнострикции и структуре намагниченности. [5]

Целью данной работы являлось получение топографии поверхности наночастиц, Fe_2O_3 , синтезированных в матрице полиэтилена высокого давления и изучения их магнитных свойств. Исследования проводились на атомно-силовом микроскопе Solver P47 с использованием магнитного зонда. Сканирование поверхности наночастиц осуществлялось в двухпроходном режиме, с регистрацией силы магнитного взаимодействия во втором проходе. Расстояние $z = 1000$ нм от зонда до поверхности образца во втором проходе поддерживалось постоянным. Все измерения проводились в полуконтактном режиме.

Примеры профиля поверхности образцов и распределения силы магнитного взаимодействия наночастиц с зондом приведены на рисунках.

Из анализа рисунков можно предположить, что полученные топограммы поверхности можно разделить на два класса: изображения отдельно локализованных наночастиц и изображения наночастиц, находящихся в объеме полиэтилена. В том случае, когда частицы находятся в объеме полиэтилена, разрешающей способности атомно -силового микроскопа не достаточно для индивидуализации частицы, что подтверждается нижними изображениями рисунка. В этом случае нанокompозитный материал ведет себя, как единое целое, без выделения каких — либо структур.

При нахождении на поверхности образца скоплений магнитных наночастиц, они проявляются как округлые частицы размером порядка микрона (средние изображения рисунка). Форма таких частиц может быть объяснена технологией создания композитного материала: высокотемпературный синтез наночастиц проводится в смеси расплавленного полиэтилена и масла, при непрерывном перемешивании. В результате возможны как пространственная неоднородность распределения частиц по образцу, так и выделение отдельных гладких макрочастиц.

Верхняя часть рисунка (б) содержит изображения отдельных групп магнитных наночастиц, локализованных на поверхности образца. Согласно проведенной оценке, поперечный размер таких групп лежит в пределах 80-100 нм. Следует отметить, что, согласно данным, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, размер отдельных наночастиц существенно меньше и составляет 2-3 нм.

В результате анализа полученных изображений можно сделать вывод, что в настоящее время пространственное разрешение, необходимое для регистрации отдельных магнитных наночастиц не достигнуто. Причиной этого может являться значительное расстояние от наночастиц до зонда микроскопа, к тому же экранированное слоем полиэтилена. В то же время полученные изображения позволяют заключить, что полиэтилен, содержащий магнитные наночастицы, ведет себя как единый магнитный материал, которому можно придать любую требуемую форму расплавлением и последующим прессованием. Следует отметить, что для такого материала выделить структуру пространственного расположения наночастиц невозможно вследствие наложения магнитных полей от наночастиц, расположенных на различной глубине.

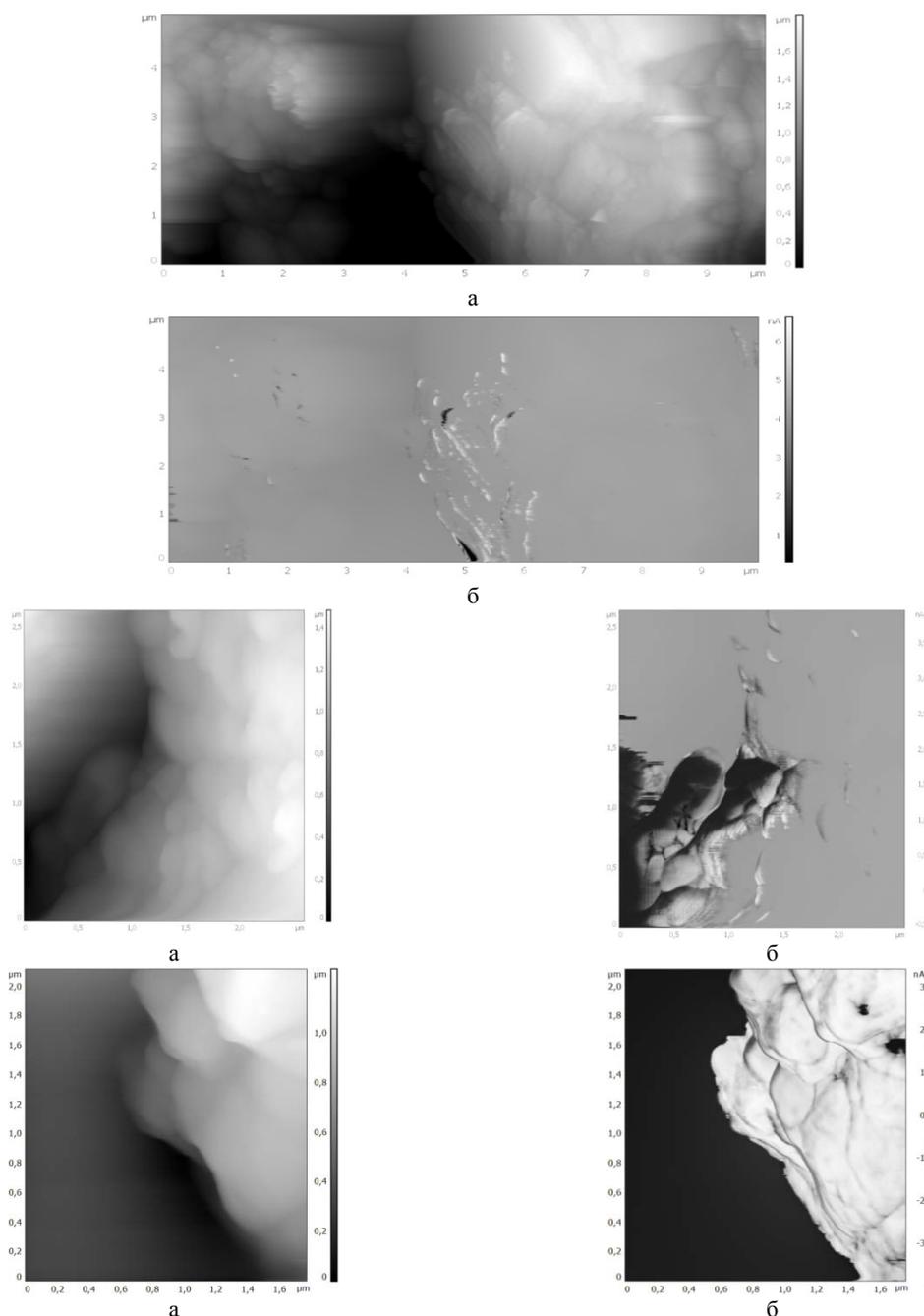


Рис. 1. Изображения профиля поверхности образца (а) и пространственного распределения сил магнитного взаимодействия (б).

Литература

1. С.В. Комогорцев и др. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe₃C, капсулированных в углеродных нанотрубках // ФТТ. 2007. Т.49. Вып.4. С.700-703.
2. Ю.И. Петров. Физика малых частиц / М:Наука, 1982 г. - 357 с.
3. О.В. Толочко. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке // Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. Вып.18. С.30-36.
4. А.А. Бухараев и др. Сканирующая зондовая микроскопия микро- и наноструктур в сильных магнитных полях // "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники" ТРУДЫ ДЕСЯТОЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ И ШКОЛЫ-СЕМИНАРА. Дивноморское, Россия, 24 - 29 сентября 2006 г. Ч.2. С.43-45.
5. В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. / Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2004 г. – 110 с.

Возможна ли оптоионика?

М.Д. Матасов, А.Г. Роках

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Введение

Ранее в Саратовском университете научной группой фотоэлектрических и радиационных явлений было обнаружено и предварительно изучено явление вторично-ионного фотоэффекта, возникающее под действием белого света от лампы накаливания в фотопроводящих мишенях, подвергаемых ионному распылению на масс-спектрометре[1]. Оно состоит во влиянии фотонов с энергией несколько эВ на выход вторичных ионов, обладающих энергией несколько кэВ.

Целью данной работы является изучение влияния спектрального состава света на выход вторичных ионов из фотопроводящей мишени. Такое изучение должно было помочь в преодолении некоторых парадоксов и установлении дополнительных закономерностей ионного распыления при освещении фотопроводящей мишени. Лучшее понимание нового явления, как мы надеемся, должно способствовать более полному изучению процессов оптического управления выходом вторичных ионов и его дальнейшему применению в нанотехнологиях.

Методика и результаты исследований

Для выяснения влияния света проводились эксперименты по исследованию эмиссии вторичных ионов кадмия и свинца, проведенные на масс-спектрометре. Образцами (мишенями) для исследований служили фотопроводящие сублимированные плёнки твёрдых ограниченных растворов *CdS - PbS* с различным соотношением компонентов толщиной порядка микрона. Технология изготовления таких пленок и методика эксперимента описаны в предыдущих работах [2, 3, 1]. Исследования, результаты которых сообщаются в данной работе, отличались тем, что освещение производилось в основном не белым светом, а светом от лампы накаливания, прошедшим через цветные светофильтры.

На рис. 1 приведены результаты эксперимента для свинца. По оси абсцисс отложены маркировки цветных светофильтров, через которые освещалась мишень во время её ионного распыления. По оси ординат - относительное изменение выхода ионов свинца, получающееся при освещении через соответствующий фильтр. В отличие от кадмия, свинец обнаруживает аномальный вторично-ионный фотоэффект, т.е. рост выхода ионов свинца. Это явление не объясняется обычно принятым механизмом, заключающемся в нейтрализации вторичных ионов выходящими из мишени электронами, которая уменьшает выход вторичных ионов. Такое явление представляет собой аномалию процесса обычного ионного распыления, и было названо аномальным вторично-ионным фотоэффектом (ВИФЭ). Естественно, что уменьшение выхода кадмия при освещении назвали нормальным ВИФЭ. Так на ионах свинца мы столкнулись с первой аномалией ВИФЭ. Во-вторых, аномальным представлялся тот факт, что свет, пропущенный через фильтр мог давать больший эффект, чем исходный белый свет (*часть больше целого*).

На рисунке видно, что практически все примененные фильтры обнаруживают аномальный вторично-ионный фотоэффект, равно как и белый свет (на рисунке обозначен как «О»). Наличие нормального фотоэффекта проявляется лишь косвенно в том, что свет без фильтра показывает меньшую величину эффекта, чем свет, прошедший через некоторые фильтры.

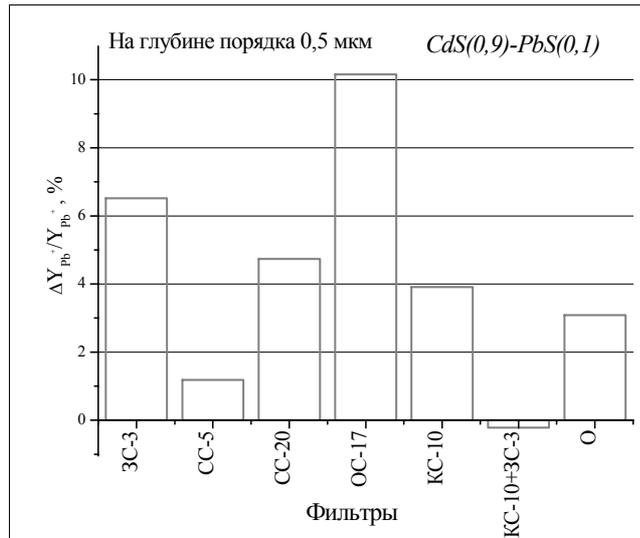


Рис. 1. Относительный выход ионов свинца в зависимости от спектрального состава света из мишени $CdS(0,9)-PbS(0,1)$

Спектральное распределение мощности за фильтрами представлено на рисунке 2.

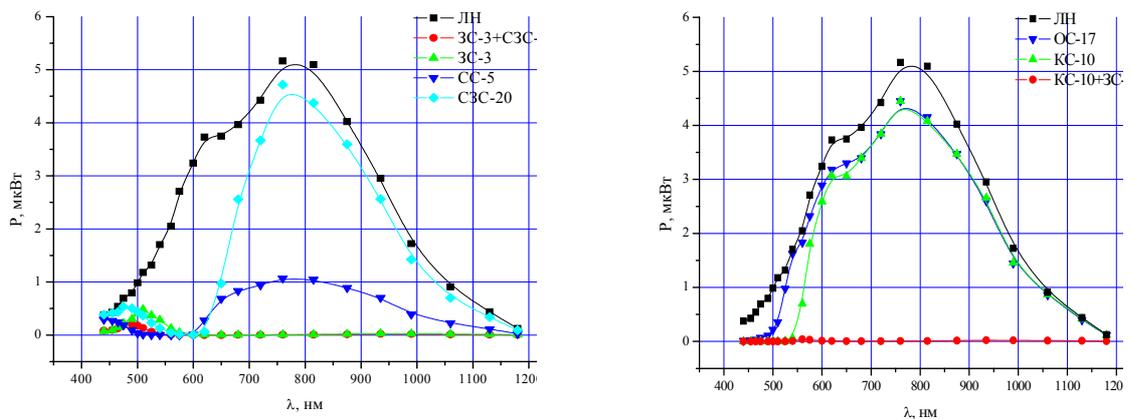


Рис. 2. Спектральное распределение мощности на выходе различных светофильтров, используемых в этой работе

Особенностью распределения мощности на выходе является его широкополосность, а для некоторых фильтров - наличие пропускания в коротковолновой (короче 500 нм – край фундаментального оптического поглощения для CdS , составляющего основу мишени) части оптического диапазона.

Для объяснения аномального выхода ионов свинца полезно привести качественную зонную диаграмму распыляемых образцов, которая помогает лучше понять механизм рекомбинации, дающий вклад в аномальный ВИФЭ. На рис. 3 видно, что потенциальный рельеф образца, определяющийся координатной зависимостью строения его энергетических зон, приводит к накоплению неравновесных носителей заряда обоих знаков, стремящихся к минимуму потенциальной энергии, во впадинах потенциального рельефа, где они рекомбинируют, выделяя энергию, расшатывающую кристаллическую решетку и облегчающую выход вторичных ионов (рекомбинационный механизм). Свет, ослабляя химическую связь атомов свинца в местах его

наибольшего скопления, вызывает увеличение интенсивности выхода вторичных ионов Pb^+ , которое превосходит интенсивность их нейтрализации.

В известном смысле нам повезло в том, что мы начали изучение влияния света на ионное распыление на мишенях из $CdS - PbS$, а не на мишенях из чистого CdS , поскольку сразу же натолкнулись на отклонение от обычного механизма нейтрализации вторичных ионов на примере ионов свинца.

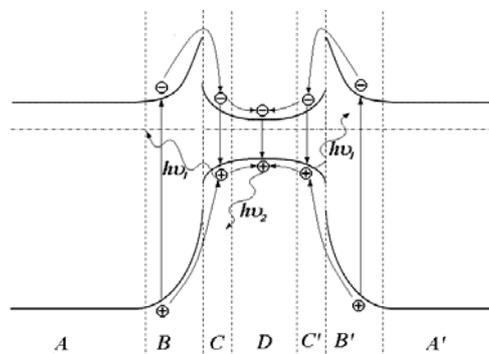


Рис. 3. Качественная зонная диаграмма твердого раствора CdS . Предполагается, что ток протекает перпендикулярно плоскости рисунка, а областями протекания служат участки B и B' диаграммы. Участки A и A' имеют состав $CdS - PbS$, участки B и B' - твердый раствор сульфида свинца в сульфиде кадмия, участки C и C' - твердый раствор сульфида кадмия в сульфиде свинца, участок $D - PbS$.

Рис. 3 качественно иллюстрирует переход электронно-дырочных пар, происходящий в силу особенностей потенциального рельефа, из широкозонной фазы, где они преимущественно и возникают под действием белого света вследствие ее количественного преобладания, в узкозонную фазу. Последняя может содержать участки с разной шириной запрещенной зоны (в частности твердый раствор сульфида кадмия в сульфиде свинца различной концентрации и непрореагировавший с сульфидом кадмия сульфид свинца). Узкозонная фаза, состоящая из сульфида свинца и твердого раствора на его основе, существует в виде отдельных кристаллитов, поскольку она имеет кубическую структуру, унаследованную от сульфида свинца. Фотопроводящий сульфид кадмия, как об этом свидетельствуют многочисленные исследования, имеет гексагональную модификацию вюрцита. Интенсивность люминесценции в узкозонной фазе может быть выше, чем в широкозонной (на рисунке последняя вообще не показана), поскольку электронно-дырочные пары имеют тенденцию накапливаться в узкозонном «колодце», образованном, как показано на рисунке, двумя кристаллитами широкозонной фазы и одним кристаллитом узкозонной (рис. 3). Объяснение ВИФЭ опирается на рассмотрение электронных процессов в твердом теле и вакууме, причем при оптическом возбуждении электроны являются носителями заряда в мишени, непосредственно отвечающими за ионный фотоэффект и таким образом управляющими им.

При измерении фотопроводимости линии тока проходят в основном перпендикулярно плоскости рисунка, а областью протекания тока служит главным образом широкозонная область B , поскольку области C и D при малом содержании узкозонной компоненты в пленке не образуют сплошного пути для тока, а являются вкраплениями в широкозонной матрице.

Так как ВИФЭ - это фотоэффект, и изменением спектрального состава подсветки можно сильно менять выход вторичных ионов, необходимо знать его спектральную характеристику.

Однако прямое наблюдение спектральной характеристики ВИФЭ с помощью монохроматора, по аналогии с тем, как это делается для снятия спектра фотопроводимости, нам осуществить пока не удалось. Связано это с тем, что ВИФЭ чувствителен не только к спектральному составу света, но и к его интенсивности, хотя бы в том смысле, что ниже определенной интенсивности он просто не наблюдается, а светосила монохроматора может оказаться недостаточной. Поэтому экспериментальное исследование влияния состава света на выход вторичных ионов проводилось с помощью цветных светофильтров.

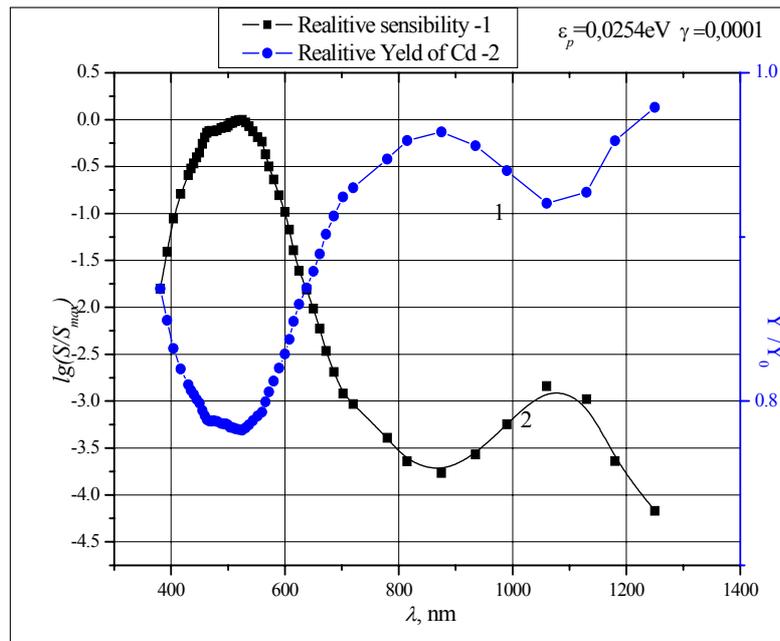


Рис. 4. Экспериментальная спектральная характеристика относительной чувствительности фотопроводимости и расчетный спектр относительного выхода вторичных ионов кадмия для образца того же состава, что на рис. 1.

Теоретический расчёт спектральной кривой для случая эмиссии Cd^+ , основывался на выражении, связывающем изменение электронной работы выхода с относительным изменением выхода ионов [4]. На представленных рисунках для кадмия наблюдается нормальный эффект (уменьшение выхода ионов при освещении) во всём исследуемом интервале длин волн. Для свинца выделяются два спектральных интервала: коротковолновый, с присущим ему нормальным эффектом, и длинноволновый, где проявляется аномальный эффект. Такое различие объясняется следующим образом. Кадмий выходит из широкозонных включений полупроводниковой матрицы, где он в основном и находится, и для него существенную роль играет механизм нейтрализации, который отвечает за нормальный эффект. Коротковолновый свет, поглощаясь в широкозонной матрице, поднимает квазиуровень Ферми (который играет роль уровня Ферми в темноте, и от него отсчитывается работа выхода) для электронов в образце n-типа и тем самым, облегчая выход электронов мишени в вакуум, стимулирует механизм нейтрализации эмитированных (вторичных) ионов. Нейтрализация вызывается туннелированием электронов с уровня Ферми на вакуумный уровень эмитированного иона, который своим электрическим полем и вызывает выход электрона [5, 6].

Свинец же выходит из узкозонной фазы, в которой он в основном содержится и для которой может работать механизм рекомбинации, заключающийся в расшатывании решётки рекомбинирующими в узкозонной фазе неравновесными электронно-дырочными парами. В диапазоне 700 нм (рис. 3, б) происходит смена знака эффекта, т.е. смена механизма выхода вторичных ионов.

Для кадмия механизм расшатывания кристаллической решетки электронными возбуждениями не был заложен при расчете. Не удивительно, что результаты, представленные на рис. 3, *показывают смену знака ВИФЭ лишь для свинца*, что невозможно было проверить при освещении белым светом [7]. Поэтому для проверки выводов расчёта использовался свет разного спектрального состава, получаемый с помощью цветных светофильтров.

Имея представления о механизме ионного распыления и спектральной характеристике ВИФЭ можно теоретически рассчитать реакцию выхода вторичных ионов и на свет сложного спектрального состава.

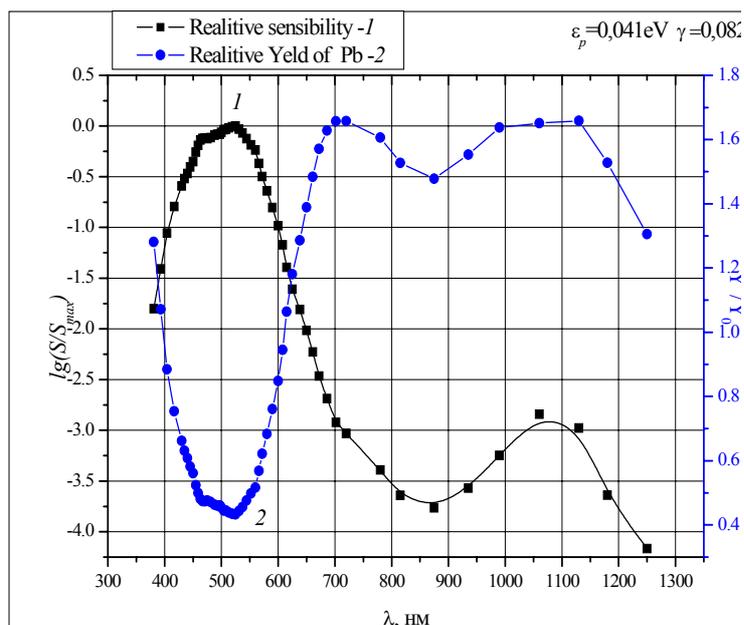


Рис. 5. Экспериментальная спектральная характеристика относительной чувствительности фотопроводимости и расчетный спектр относительного выхода вторичных ионов свинца

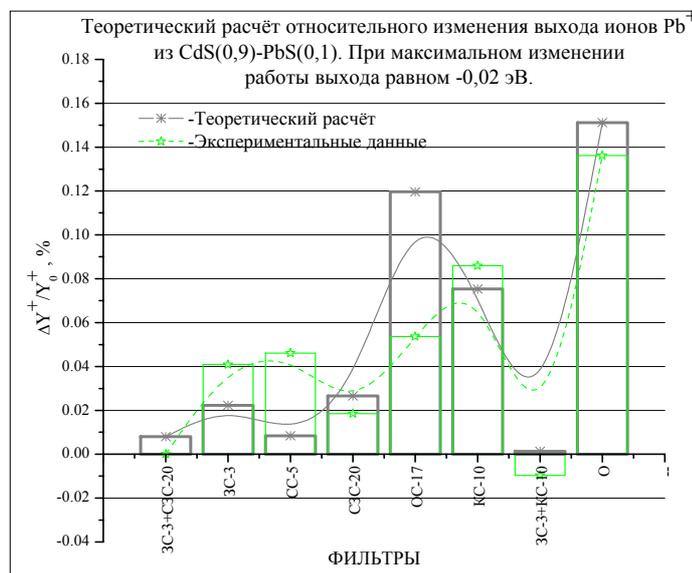


Рис. 6. Экспериментально и теоретически полученная зависимость выхода ионов свинца от спектрального состава света, задаваемого светофильтрами

В самом деле, влияние света сложного спектрального состава можно теоретически получить, если найти фототок, возникающий в образце при освещении его светом такого состава. Результат, представленный на рисунке б, можно объяснить тем, что хотя в вырезаемом фильтрами

спектре и присутствуют длины волн, отвечающие как за нормальный, так и за аномальный эффект, вклад аномальных составляющих оказывается весомей, что приводит в результате к появлению аномального эффекта. То же самое происходит при отсутствии фильтра (О – на рис. 6). Резкий перепад высот говорит в пользу того, что в спектре все же присутствуют составляющие, отвечающие и за нормальный эффект для свинца.

Отметим, что на рис. 6 нет полного совпадения экспериментальной кривой с теоретической. По-видимому основной причиной этого является различие спектральной характеристики фотопроводимости исходной мишени и мишени, подвергнутой ионному травлению, поскольку результаты для построения спектральной характеристики ВИФЭ получены с некоторой (причем меняющейся в ходе травления) глубины фотопроводящей пленки, а не с ее поверхности.

Помимо фотоэлектрических характеристик исследуемого образца, связанных с протеканием тока, есть ещё одно яркое явление, говорящее в пользу предложенных моделей. Это фотолюминесценция. Приведенные на рисунке 7 результаты свидетельствуют о наличии двух максимумов люминесценции: «собственного» для широкозонной фазы (в области 530 нм) и «примесного» (в области 760 нм). Характерно, что площадь примесного пика, а, следовательно, и яркость люминесценции, на порядок превышает площадь собственного.

Спектр люминесценции свидетельствует о передаче возбуждения (накачке), от света, поглощённого в широкозонной фазе, в узкозонную фазу. О такой передаче возбуждения говорит интенсивная излучательная рекомбинация в узкозонной фазе.

Механизм передачи возбуждения не останавливается на спектральном диапазоне 700-900 нм, который мы объясняем существованием в образцах отдельной фазы сульфида меди, вводимой в испаряемый порошок в виде хлорида. Этот механизм распространяется дальше в инфракрасную область спектра, где он обусловлен, как уже отмечалось [8, 9], существованием узкозонной фазы сульфида свинца, с некоторым количеством растворенного в нем сульфида кадмия (см. рис. 3).

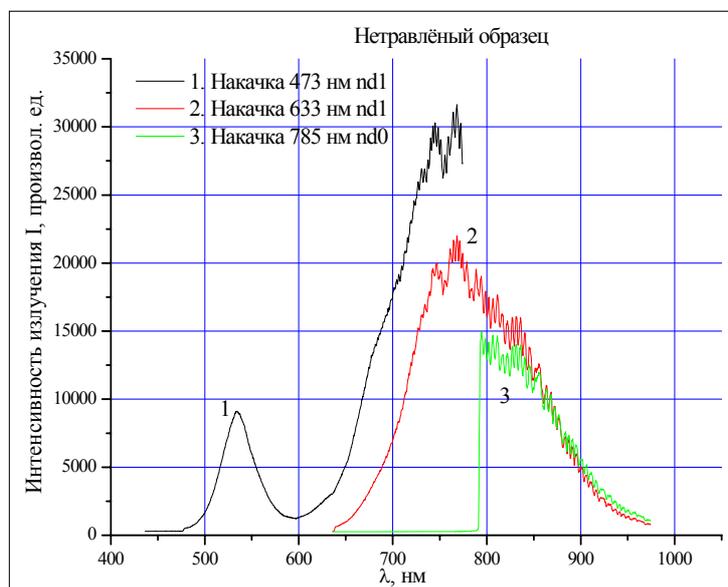


Рис. 7. Спектр фотолюминесценции мишени состава $CdS(0,9)-PbS(0,1)$, полученный на установке Integra. Длины волн лазеров накачки указаны. Лазер с длиной волны 785 нм применялся без фильтра, остальные два – с одним фильтром.

Заключение

Расчет спектральной характеристики вторично-ионного фотоэффекта проведен, детали которого были сообщены нами ранее, в предположении о влиянии компенсационного электронного механизма на выход вторичных положительных ионов. В этом случае роль света

проявляется через изменение работы выхода при освещении. На фоне этого механизма, реализующегося как для ионов кадмия, так и для ионов свинца, учтено влияние процесса рекомбинации на облегчение выхода вторичных ионов. В этой работе приводится экспериментальное подтверждение такого механизма только для ионов свинца, хотя мы располагаем данными о том, что рекомбинационный механизм реализуется в некоторых спектральных интервалах и для кадмия.

Возможность обратимого изменения механизма светового влияния в сочетании с ярко выраженной люминесценцией позволяет надеяться, что мы имеем достаточный арсенал средств для оптического управления интенсивностью вторичных ионов киловольтовых энергий. Это делает возможным реализацию новой ветви ионной технологии, которую по аналогии с оптоэлектроникой можно назвать оптоионикой. В отличие от первой, последняя имеет дело с массопереносом и может быть использована как нанотехнология, например, при управляемом светом нанесении пленок контролируемого состава методом ионного распыления. Сказанное дает, на наш взгляд, основание для положительного ответа на заглавный вопрос статьи.

Авторы выражают искреннюю признательность заведующему лабораторией масс-спектрометрического анализа Жукову А. Г. за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-08-00764

Литература

1. А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.Г. Жуков, А.А. Сердобинцев // Письма в ЖТФ, Т. 29, В. 2, С. 23-29 (2003).
2. А.Г. Роках, А.В. Кумаков, Н.В. Елагина // ФТП, Т.13, В. 4, С. 787-790 (1979).
3. А.Г. Роках // Письма в ЖТФ, Т. 10, № 13, С. 820-823 (1984).
4. А.Г. Роках, А.А. Сердобинцев, М.Д. Матасов // Вопросы прикладной физики. Межвуз. научн. сб. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, В. 14, С. 35-40 (2007).
5. Распыление под действием бомбардировки частицами. Под ред. Р. Бериша и К. Виттмака. Пер. с англ. (М.: Мир, С. 147, 1998). [Sputtering by Particle Bombardment III. Edited by R. Behrisch and K. Wittmaak. (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991)].
6. А.А. Сердобинцев, А.Г. Роках, С.В. Стецюра и А.Г. Жуков // ЖТФ, Т. 77, В. 11, С. 96-102 (2007).
7. A.G. Rokakh, A.G. Zhukov, S.V. Stetsura, and A.A. Serdobintsev // Nucl. Instr. Meth. B. V. 226, № 4, P. 595-600 (2004).
8. С.И. Золотов, Н.Б. Трофимова, А.Э. Юнович // ФТП, Т. 18, В. 4, С. 631-634 (1984).
9. А.Г. Роках, Н.Б. Трофимова // ЖТФ, Т. 71, № 7. С. 122-125 (2001).
10. В.Э. Бухаров, А.Г. Роках, Д.С. Ульянин Механизм высокой долговечности оптоэлектронных приборов на основе CdS-PbS // Проблемы оптической физики: - Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2000. – С.157-159.

Влияние профиля лазерного пучка на концентрацию оптической энергии тераваттного chirпированного фемтосекундного импульса в среде с аномальной дисперсией

В. А. Трофимов*, Л.Д. Михеев**, В.В. Трофимов*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова**

*Физический Институт им. П.Н. Лебедева***

Рассматривается возможность компрессии chirпированного фемтосекундного импульса, длительность которого до растяжения равна 20 фс или 40 фс в керровской среде как с учетом, так и без учета дисперсии нелинейного отклика в случае аномальной дисперсии групповых скоростей. Показано, что для повышения достигаемой мощности целесообразно применять профилирование оптического излучения. В случае импульса, длительность которого до растяжения равнялась 20 фс, удалось достичь формирования 8-10 фс импульса, который имеет место на некотором плато, длительностью в 50 фс, с плотностью мощности 2 тераватта на квадратный сантиметр.

Введение

Распространение высокоинтенсивного лазерного излучения, включая и фемтосекундные импульсы, интенсивно исследуется на протяжении многих лет (см. например [1-30]) в связи со многими практическими приложениями явления самофокусировки. В последние годы интерес к изучению самовоздействия оптических импульсов еще более возрос из-за

появления лазеров тераватной (и более) плотности мощности в фемтосекундном диапазоне длительностей импульса. Как известно, одним из основных способов получения фемтосекундных импульсов является использование дифракционных решеток. Однако, при сжатии оптического излучения, имеющего радиус выходной апертуры около 50-ти сантиметров и более, появляются трудности с их применением. Поэтому встает вопрос о возможности использования нелинейно-оптических методов для компрессии импульса до десятка фемтосекунд. В настоящей работе на основе компьютерного моделирования исследуется компрессия широко апертурных лазерных пучков тераватной плотности мощности в среде с керровской нелинейностью как с учетом так и без учета дисперсии нелинейного отклика среды. Нами рассматривается среда с аномальной дисперсией групповых скоростей. Как известно, современные технологии позволили существенно расширить диапазон длин волн, для которого реализуется аномальная дисперсия например для кварца.

Постановка задачи и инварианты уравнения

Распространение оптического излучения фемтосекундной длительности с учетом его пространственного распределения в аксиально-симметричном случае описывается следующим безразмерным комбинированным уравнением Шрёдингера

$$\mathcal{E} = (A \exp(i\omega t - ikz) + \text{к.с.}) / 2 ,$$

$$\frac{\partial A}{\partial z} + iD_r \Delta_r A + iD \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + i\alpha |A|^2 A + \alpha \gamma \frac{\partial}{\partial t} (|A|^2 A) = 0, z > 0, 0 < t < L_t, 0 < r < R, \Delta_r = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r}) \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями

$$A|_{z=0} = A_0(r, t) = f_r(r) f_t(t), r \frac{\partial A}{\partial r} \Big|_{r=0} = A|_{r=R} = A|_{t=0, L_t} = 0. \quad (2)$$

Выше \mathcal{E} – безразмерная напряженность электрического поля, ω и k соответственно безразмерная частота и волновое число светового импульса, $A(z, r, t)$ - нормированная на корень из максимальной интенсивности светового импульса $A_{0m} = \sqrt{I_0}$ на входе в нелинейную среду комплексная амплитуда импульса. z - продольная координата, вдоль которой распространяется лазерное излучение. Она измеряется в единицах характерной длины нормировки l_{norm} . L_z - безразмерная длина среды. В этом случае коэффициент D_r равен отношению l_{norm}/l_{dif} , где $l_{dif} = 2k_0 a^2$ - дифракционная длина, k_0 - волновое число оптического излучения, которое связано с частотой следующим соотношением $k_0 = k_0(\omega_0) = \omega_0 n(\omega_0)/c$ в предположении его справедливости, n – показатель преломления линейной среды, a - характерный радиус начального профиля пучка на входе в нелинейную среду, r - поперечная координата измеряется в единицах a , R - её максимальное значение. Переменная t - нормированное на длительность τ падающего на нелинейную среду импульса время в сопровождающей его системе координат, L_t - безразмерный временной интервал, в пределах которого анализируется процесс распространения импульса.

Коэффициент D равен отношению длины нормировки продольной координаты к дисперсионной длине $D = l_{norm}/l_{dis}$, $l_{dis} = 2\tau^2 \left| \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right|_{\omega=\omega_0}$, где частота ω_0 является

центральной частотой волнового пакета. Параметр $\alpha = l_{norm}/l_{nl}$, $l_{nl} = n\lambda/(3\pi^2 \chi^{(3)} I_0)$ - отношение длины нормировки к характерной длине самовоздействия из-за керровской нелинейности, $\chi^{(3)}$ - кубическая восприимчивость, для которой имеет место соотношение, $n_2(\omega) = \frac{3\pi \chi^{(3)}(\omega)}{n(\omega)}$. Параметр $\gamma = \frac{2}{\omega_0 \tau}$ характеризует влияние временной

дисперсии нелинейного отклика среды. Функции $f_r(r)$, $f_t(t)$ описывают пространственное и

временное распределение оптического излучения на входе в нелинейную среду соответственно.

Как следует из (1), при его записи пренебрегалось эффектами установления нелинейного отклика, изучение которых выходит за рамки данной работы.

Из-за финитности распределения по времени и пространству на границах $t = 0$, $t = L_t$ и $r=R$ можно сформулировать дополнительные условия на значение производной по времени от функции A вида

$$\frac{\partial A}{\partial t} \Big|_{t=0, L_t} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0. \quad (3)$$

Они необходимы ниже для записи некоторых инвариантов распространения светового импульса.

Прежде всего, отметим, что в процессе взаимодействия лазерного импульса с веществом сохраняется его энергия:

$$I_A(z) = \int_0^R \int_0^{L_t} |A(z, r, t)|^2 dt \cdot r dr = const. \quad (4)$$

Для записи других инвариантов нелинейного распространения лазерного импульса введем новую функцию $E(z, r, t)$:

$$E(z, r, t) = \int_0^t A(z, r, \eta) e^{\frac{i(\eta-t)}{\gamma}} d\eta, \quad (5)$$

которая удовлетворяет релаксационному уравнению

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{i}{\gamma} E = A. \quad (6)$$

В новых переменных уравнение (1) преобразуется к виду

$$\frac{\partial E}{\partial z} + iD_r \Delta_r E + iD \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \alpha \gamma |A|^2 A = 0, \quad z > 0, \quad 0 < t < L_t, \quad 0 < r < R. \quad (7)$$

На входе в нелинейную среду вместо начального распределения относительно функции $A(z, r, t)$ задаётся условие

$$E(0, r, t) = E_0(r, t) = \int_0^t A_0(r, \eta) e^{\frac{i(\eta-t)}{\gamma}} d\eta. \quad (8)$$

Из способа введения функций $E(z, r, t)$ (5) следует, что для неё имеют место краевые условия

$$r \frac{\partial E}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow 0} = E \Big|_{r=R} = 0, \quad E \Big|_{t=0} = \left(\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{i}{\gamma} E \right) \Big|_{t=L_t} = 0. \quad (9')$$

Из уравнения (7) в точке $t = L_t$ также следует ещё одно условие

$$\left(\frac{\partial E}{\partial z} - \frac{iD}{\gamma^2} E + iD_r \Delta_r E \right) \Big|_{t=L_t} = 0. \quad (9'')$$

Оно используется для построения консервативной разностной схемы. Используя (6) также можно записать ещё условия

$$\frac{\partial A}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{i}{\gamma} E \right) \Big|_{r=R} = 0, \quad (9''')$$

а условиям (3) также соответствуют условия

$$\frac{\partial E}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{i}{\gamma} E \right) \Big|_{0, L_t} = 0. \quad (9''')$$

В результате, процесс распространения фемтосекундного импульса описывается уравнениями (6), (7) с начальными и граничными условиями (8)-(9').

Уравнение (7), а следовательно и (1), обладает следующими инвариантами:

$$I_1(z) = \int_0^R \int_0^{L_t} \left(|E|^2 - \gamma \operatorname{Im} \left(E \frac{\partial E^*}{\partial t} \right) \right) dt \cdot r dr = const, \quad (10)$$

$$I_2(z) = \int_0^R \int_0^{L_t} 2 \operatorname{Re} (EA^*) dt \cdot r dr = \int_0^R \int_0^{L_t} \frac{\partial |E|^2}{\partial t} dt \cdot r dr = const, \quad (11)$$

$$I_3(z) = \int_0^R \int_0^{L_t} \left(E \frac{\partial A^*}{\partial t} - E^* \frac{\partial A}{\partial t} \right) dt \cdot r dr = const, \quad (12)$$

$$I_E(z) = \int_0^R \int_0^{L_t} \left(\left| \frac{\partial E}{\partial t} \right|^2 - \frac{1}{\gamma^2} |E|^2 \right) dt \cdot r dr = const, \quad (13)$$

Имеет место также спектральный инвариант:

$$I_{SP}(z) = \int_0^R \int_0^{L_t} A(z, r, t) e^{\gamma t} dt \cdot r dr = e^{\frac{iDz}{\gamma^2}} \int_0^R \int_0^{L_t} A_0(r, t) e^{\gamma t} dt \cdot r dr, \quad I_{SP}(z) = I_{SP}(0) e^{\frac{iDz}{\gamma^2}}, \quad (14)$$

который в терминах функции $E(z, r, t)$ запишется в виде:

$$\int_0^R E(z, r, L_t) r dr = e^{\frac{iDz}{\gamma^2}} \int_0^R E_0(r, L_t) r dr.$$

Таким образом, в новых переменных процесс распространения светового импульса описывается системой уравнений, при этом уравнение Шредингера не содержит производную от нелинейного отклика среды. Это более удобно для компьютерного моделирования. Однако, в случае достаточно длинного импульса параметр $1/\gamma$ становится слишком большим, что приводит к необходимости уменьшения шага по времени для корректного описания процесса распространения. Тем не менее, во многих важных для практики приложениях в процессе взаимодействия световой импульс разбивается на субимпульсы, что в свою очередь также требует проведение компьютерного моделирование с мелким шагом по времени. Следовательно, ограничение на шаг по времени из-за параметра $1/\gamma$ необременительно.

Еще одна важное свойство, которое определяет точность компьютерного моделирования при учете дисперсии нелинейности, заключается в возможности развития нефизической неустойчивости решения на частоте $1/\gamma$, которая обусловлена структурой уравнения. Для ее устранения необходимо строить разностные схемы, сохраняющие разностный аналог, названного ранее нами, спектрального инварианта (14).

Параметры компьютерного моделирования.

Компьютерное моделирование проводилось для оптического излучения имеющего следующую форму импульса и профиль пучка

$$A|_{z=0} = A_{0m} \exp \left\{ - \ln 2 \cdot \left(2 \left((t - t_0) / \tau \right)^2 + (r/a)^m / 2 \right) \right\}, \quad t_0 = L_t / 2. \quad (15)$$

В (15) τ, a представляют собой соответственно длительность импульса и радиус пучка, измеренные по половине максимальной интенсивности I_0 , параметр m равен 2 – для гауссова пучка и 4,6,8,10 – для гипергауссова пространственного распределения. Связь между максимумом интенсивности пучка, его радиусом и длительностью дается следующей формулой

$$I_0 \left[\frac{W}{m^2} \right] = \frac{E_0 [J]}{2\pi a^2 [m] \tau [c] Q_t^2 Q_r^2},$$

где параметры Q_t^2 и Q_r^2 вычисляются следующим образом

$$Q_t^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f_t^2(t) dt, \quad Q_r^2 = \int_0^{\infty} f_r^2(r) r dr,$$

и для распределений, записанных выше, они соответственно равны

$$Q_t^2 = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}}, \quad Q_r^2 = \frac{1}{2\ln 2}.$$

При этом интенсивность связана с его амплитудой следующим соотношением

$$I_0 \left[\frac{W}{m^2} \right] = \frac{n}{240\pi} \left| A_{0m} \left[\frac{V}{m} \right] \right|^2, \text{ или } \left| A_{0m} \left[\frac{W}{cm} \right] \right| = (c \cdot 8 \cdot 10^{-7} \pi \cdot I_0 \left[\frac{W}{cm^2} \right] / n)^{1/2}.$$

Компьютерное моделирование проводилось для следующего набора параметров

$$n(\omega) = 1.46, \quad \lambda = 500nm, \quad c = 3 \cdot 10^{10} \frac{cm}{c}, \quad n_2(\omega) = 3 \cdot 10^{-16} cm^2 / W, \quad P_0 = 0.1J / cm^2,$$

$$\chi^{(3)}(\omega) = 0.46 \cdot 10^{-16} cm^2 / W, \quad d^2k(\omega)/d\omega^2 = 77 [fs^2 / mm] = 770 [fs^2 / cm].$$

Максимальная интенсивность лазерного импульса связана с его длительностью в этом случае следующим соотношением

$$I_0 \left[\frac{W}{cm^2} \right] = \frac{0.065}{\tau [c]}.$$

Поэтому ее значение для импульса с длительностью 40 фс равно $I_0 = 1.625 \cdot 10^{12} W / cm^2$, а

амплитуда оптического излучения соответственно равна $|A_{0m}| = 3 \cdot 10^7 \frac{W}{cm}$, которые оставались

неизменными и при анализе распространения импульса с длительностью $\tau = 20$ фс. Они также не изменялись и для двух значений радиуса пучка на входе в нелинейную среду: $a = 5; 25$ см.

Принимая во внимание, что длина нелинейной среды не превышала 12 см, в качестве длины нормировки выбирался 1 сантиметр: $l_{norm} = 1$ см. Тогда безразмерные коэффициенты, характеризующие дисперсию второго порядка и временную дисперсию нелинейного отклика, соответственно будут иметь следующие значения: $D = 0.25, \gamma = 0.021$ - в случае распространения импульса длительностью 40 фс и $D=1.04, \gamma = 0.042$ - при распространении импульса длительностью 20 фс. Для указанных выше значений радиуса безразмерный коэффициент дифракции равен $D_r = 1.6 \cdot 10^{-7}$ (для $a = 5$ см); $6 \cdot 10^{-9}$ (для $a = 25$ см). Параметр нелинейности при записанных выше значениях и неизменности плотности мощности оптического излучения равен $\alpha = 30$ безразмерным единицам. Очевидно, что безразмерная длина среды для выбранной нормировки не превышала 12.

Создание chirпированного импульса

Для создания chirпированного импульса на входе в нелинейную среду решалось уравнение (1) в линейном случае ($\alpha = 0$) для пространственно-временного распределения комплексной амплитуды (15). Вычисления проводились до сечения, в котором длительность первоначального 40 (или 20) фемтосекундного импульса увеличивалась до 620 (320) фемтосекунд. Эволюция максимальной интенсивности

$$I_m = \max_{t,r} |A(z,r,t)|^2 \quad (16)$$

длительности импульса, определенной либо по полувысоте интенсивности, либо через второй момент распределения интенсивности

$$\tau_{sq} = \left(\int_0^{L_t} \int_0^{L_r} |A(z,r,t)|^2 r dr (t - t_c)^2 dt / \int_0^{L_t} \int_0^{L_r} |A(z,r,t)|^2 r dr dt \right)^{1/2}, \quad (17)$$

$$t_c = \int_0^{L_t} \int_0^{L_r} |A(z,r,t)|^2 r dr dt / \int_0^{L_t} \int_0^{L_r} |A(z,r,t)|^2 r dr dt, \quad (18)$$

где t_c - временная координата центра импульса, изображена на Рис. 1 для пучка с радиусом $a = 25$ см и импульса, длительностью 40 фемтосекунд. Как видно из рисунка, требуемое увеличение

длительности импульса достигается на трассе примерно в 11.25 см. Аналогично осуществлялось растягивания импульса первоначальной 20 фемтосекундной длительности на трассе 2.75 см.

Отметим, эволюция пиковой интенсивности практически совпадает для обоих пучков. Это означает, что дифракция оптического излучения на обоих трассах проявляется слабо из-за большой дифракционной длины каждого пучка по сравнению с длиной среды.

На выходе из среды импульс будет чирп, который соответствует его декомпрессии. Следующий шаг при проведении компьютерного моделирования состоял в проведении операции сопряжения для полученного импульса

$$A(z, r, t) \rightarrow A^*(z, r, t). \quad (19)$$

Полученный таким образом лазерный импульс использовался в качестве входного излучения для среды с керровской нелинейностью как с учетом дисперсии нелинейного отклика ($\gamma \neq 0$), так и без него ($\gamma = 0$) для выявления роли дисперсии нелинейного отклика.

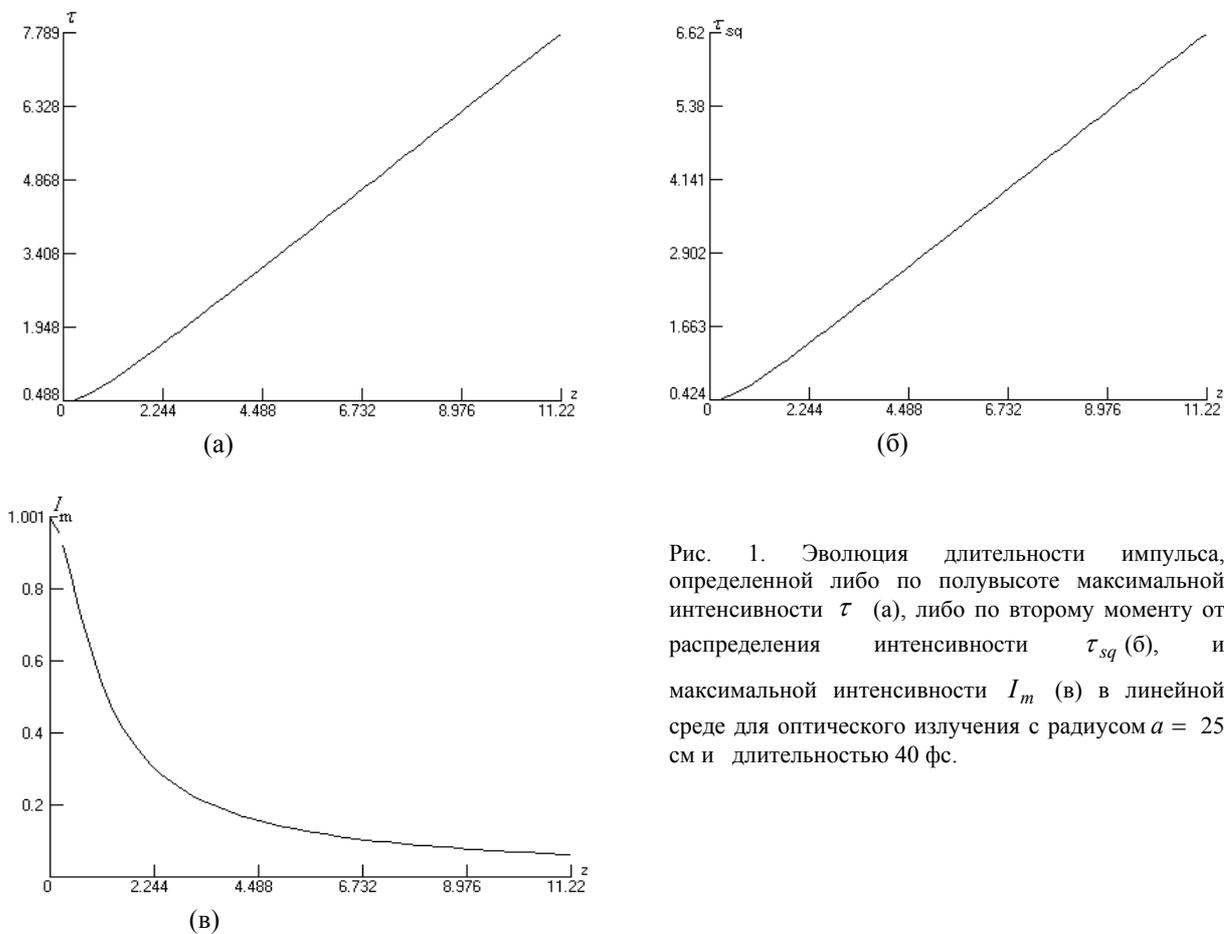


Рис. 1. Эволюция длительности импульса, определенной либо по полувысоте максимальной интенсивности τ (а), либо по второму моменту от распределения интенсивности τ_{sq} (б), и максимальной интенсивности I_m (в) в линейной среде для оптического излучения с радиусом $a = 25$ см и длительностью 40 фс.

Керровская нелинейность ($\gamma = 0$)

Прежде всего, рассмотрим сжатие лазерного импульса в среде с кубичной нелинейностью. Результаты компьютерного моделирования распространения чирпированного импульса длительностью 620 фс (до создания чирпа его длительность была 40 фс) представлены на Рис. 2. Из него видно, что формирование нелинейного фокуса происходит на трассе 3.5 см. В этом сечении независимо от начального радиуса пучка достигается пиковая интенсивность импульса, превышающая в 1.5 раза первоначальное ее значение для нечирпированного импульса. При этом сжатие происходит в центральной части импульса, т. е. формируется узкий высокоинтенсивный импульс на фоне широко пьедестала. На этой трассе достигается лишь двукратное сжатие всего импульса. Заметим, что после прохождения нелинейного фокуса поведение максимальной интенсивности оптического излучения различается для пучков радиусом $a = 25$ см и 5 см. Это говорит о том, что начинают развиваться пространственные искажения первоначально гауссова пучка из-за преобразования искажений импульса во времени.

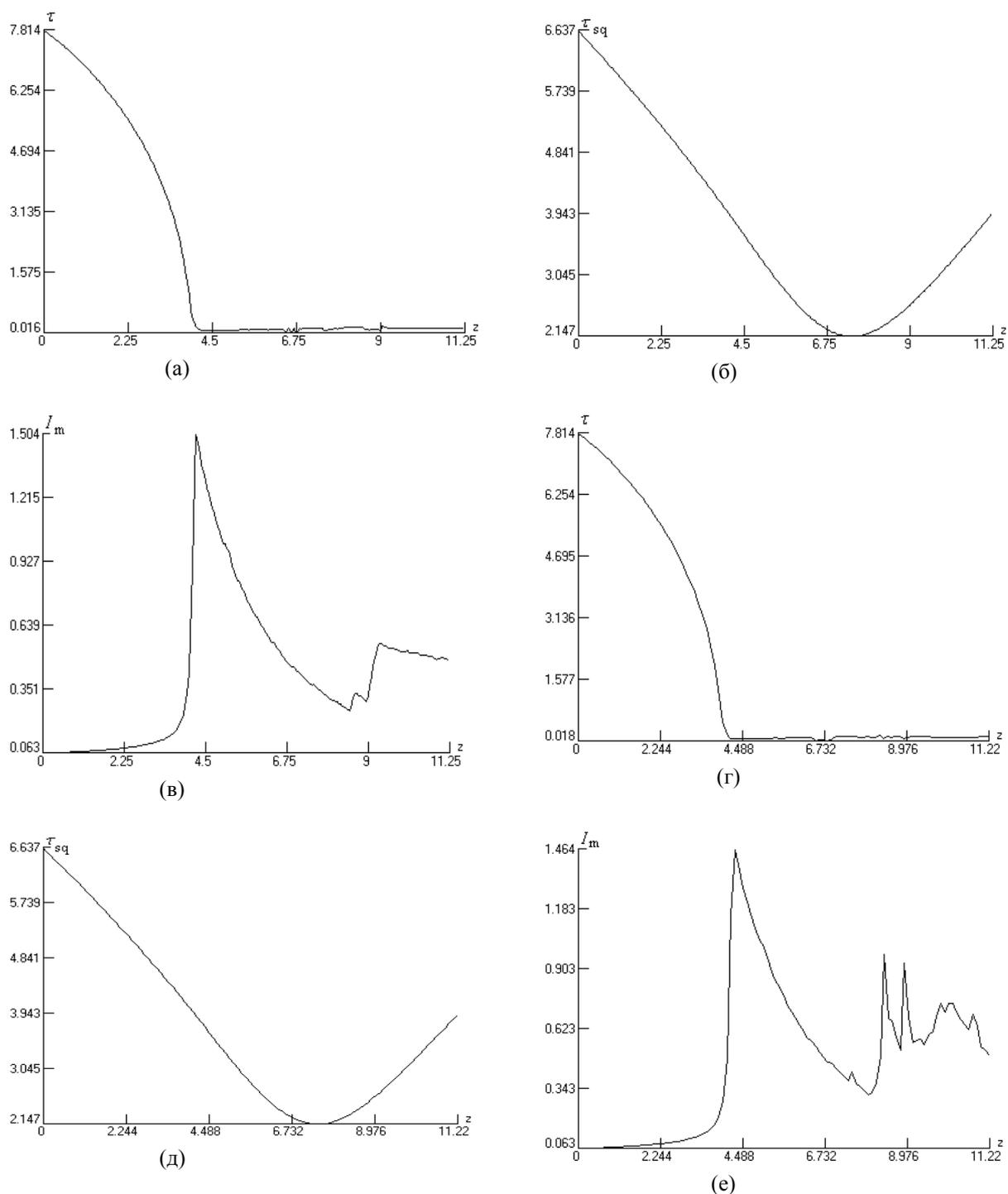


Рис. 2. Эволюция длительности импульса, определенной либо по полувысоте максимальной интенсивности τ (а,г), либо по второму моменту от распределения интенсивности τ_{sq} (б,д), и максимальной интенсивности I_m (в,е) в кеубичной среде для оптического излучения с радиусом $a = 25$ см (а-в) , 5 см (г-е) и длительностью 40 фс до создания chirпированного импульса.

Для практики существенно, что в случае импульса с первоначальной длительностью в 20 фс, растянутого за счет chirпирования до 320 фс, на распространение оптического излучения изменение радиуса пучка сказывается существенно слабее (Рис. 3) по сравнению с предыдущим случаем. Поэтому на Рис. 3 приведена эволюция характеристик лишь для одного значения радиуса пучка. Следует также подчеркнуть важное свойство chirпированного импульса с первоначальной

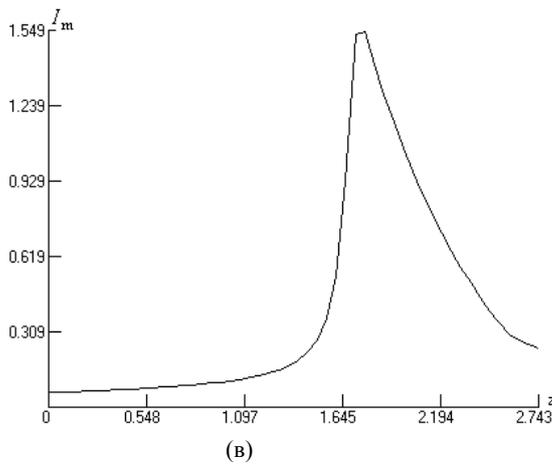
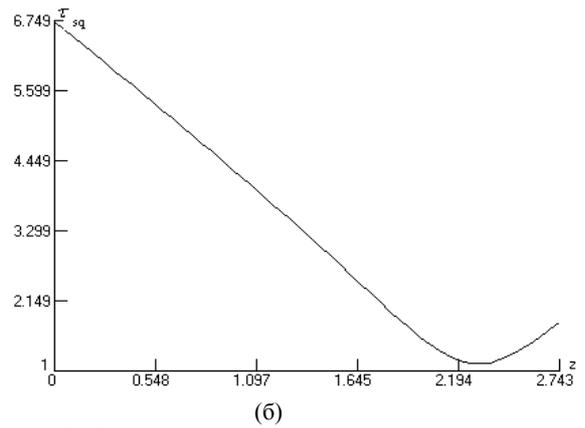
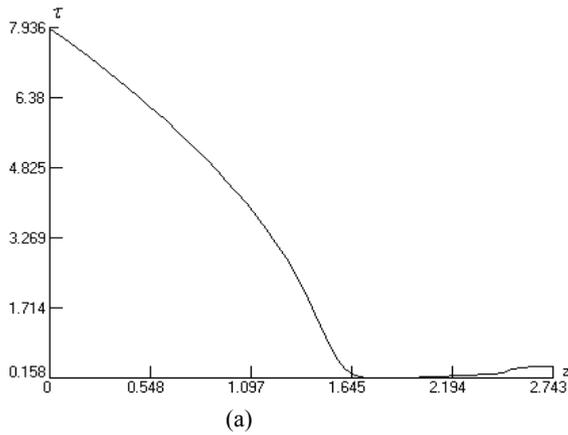


Рис. 3. Эволюция длительности импульса, определенной либо по полувысоте максимальной интенсивности τ (а), либо по второму моменту от распределения интенсивности τ_{sq} (б), и максимальной интенсивности I_m (в) в кубичной среде для оптического излучения с радиусом $a = 25$ см и длительностью 20 фс до создания chirпированного импульса.

длительностью в 20 фс: он сжимается (как целое) до 50 фс, а его центральная часть сжимается до 8-10 фс. Таким образом, достигается значительно лучшее сжатие, чем для chirпированного импульса с начальной длительностью в 40 фс.

Среда с дисперсией нелинейности ($\gamma \neq 0$).

При учете дисперсии нелинейного отклика среды в целом сохраняются закономерности, которые описаны выше для случая среды только с керровской нелинейностью. Так, для импульса, длительность которого до растягивания равнялась 20 фс, сравнение Рис. 4 и 3 показывает очень похожую эволюцию длительностей и пиковой интенсивности для обоих рассмотренных случаев. Стоит только отметить небольшое смещение вглубь среды сечения достижения максимальной интенсивности и минимальных значений длительностей импульса, определенных по полувысоте распределения интенсивности и через ее второй момент.

Для импульса, у которого длительность до его растяжения была 40 фс, влияние дисперсии нелинейного отклика более сильное на распространение оптического излучения, несмотря на меньшее значение параметра γ . Сравнение Рис. 5 и 2 показывает, что удлиняется трасса, на которой достигается минимальное значение среднеквадратичной длительности импульса, уменьшается достигаемая пиковая интенсивность оптического излучения. При этом продольный размер нелинейного фокуса увеличивается. Уменьшается также частота осцилляций пиковой интенсивности оптического излучения после его прохождения нелинейного фокуса. Это говорит о том, что дисперсия нелинейного отклика препятствует росту нелинейного фокуса.

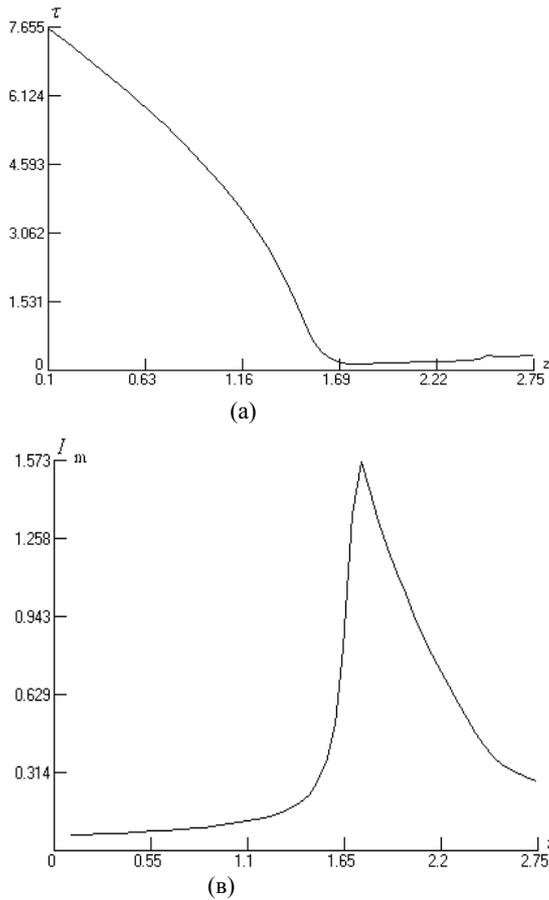


Рис. 4. Эволюция длительности импульса, определенной либо по полувысоте максимальной интенсивности τ (а), либо по второму моменту от распределения интенсивности τ_{sq} (б), и максимальной интенсивности I_m (в) в кубичной среде с дисперсией нелинейности для оптического излучения с радиусом $a = 25$ см и длительностью 20 фс до создания chirпированного импульса.

Профилирование пучка для повышения концентрации мощности в среда с дисперсией нелинейности ($\gamma \neq 0$)

Для практики представляет интерес мощность лазерного импульса на мишени. Она определяется следующим образом

$$P(z, t) = \int_0^{\infty} |A(z, r, t)|^2 r dr. \tag{20}$$

С целью ее повышения рассматривалась эволюция распространения гипергауссовых пучков с радиусом $a = 5$ см, начальной длительностью неchirпированного импульса 20 фс в среде с дисперсией нелинейного отклика. Максимальное значение мощности в зависимости от параметра m представлено в Табл. 1. Очевидно, что во времени входная мощность изменяется по гауссову закону. Заметим, несмотря на то, что в безразмерных переменных максимальное значение для гипергауссова пучка 10-ой степени меньше соответствующего значения гауссова пучка в физических переменных оно, очевидно, будет больше при условии равенства входных интенсивностей оптического излучения. Именно равенство пиковых входных интенсивностей реализуется в эксперименте.

На Рис. 6 представлена эволюция мощности оптического излучения в сечении, для которого достигается ее максимальная величина. Нетрудно видеть, что переход к профилированному пучку позволяет в 1.5 раза увеличить максимальную мощность оптического излучения. Важным для практики является также и то, что пьедестал, на которой реализуется узкий импульс, имеет на порядок меньшую максимальную интенсивность оптическую интенсивность. Для наглядности на Рис. 7 изображено пространственно временное распределение интенсивности в сечении $z=1.75$ нелинейной среды для гауссова и гипергауссова начального профиля пучка. Именно в этом сечении реализуется наилучшая форма импульса

оптического излучения. На рисунке хорошо видно, что достигается одинаковая плотность мощности, которая в физических переменных приблизительно равна 2 TW/cm^2 .

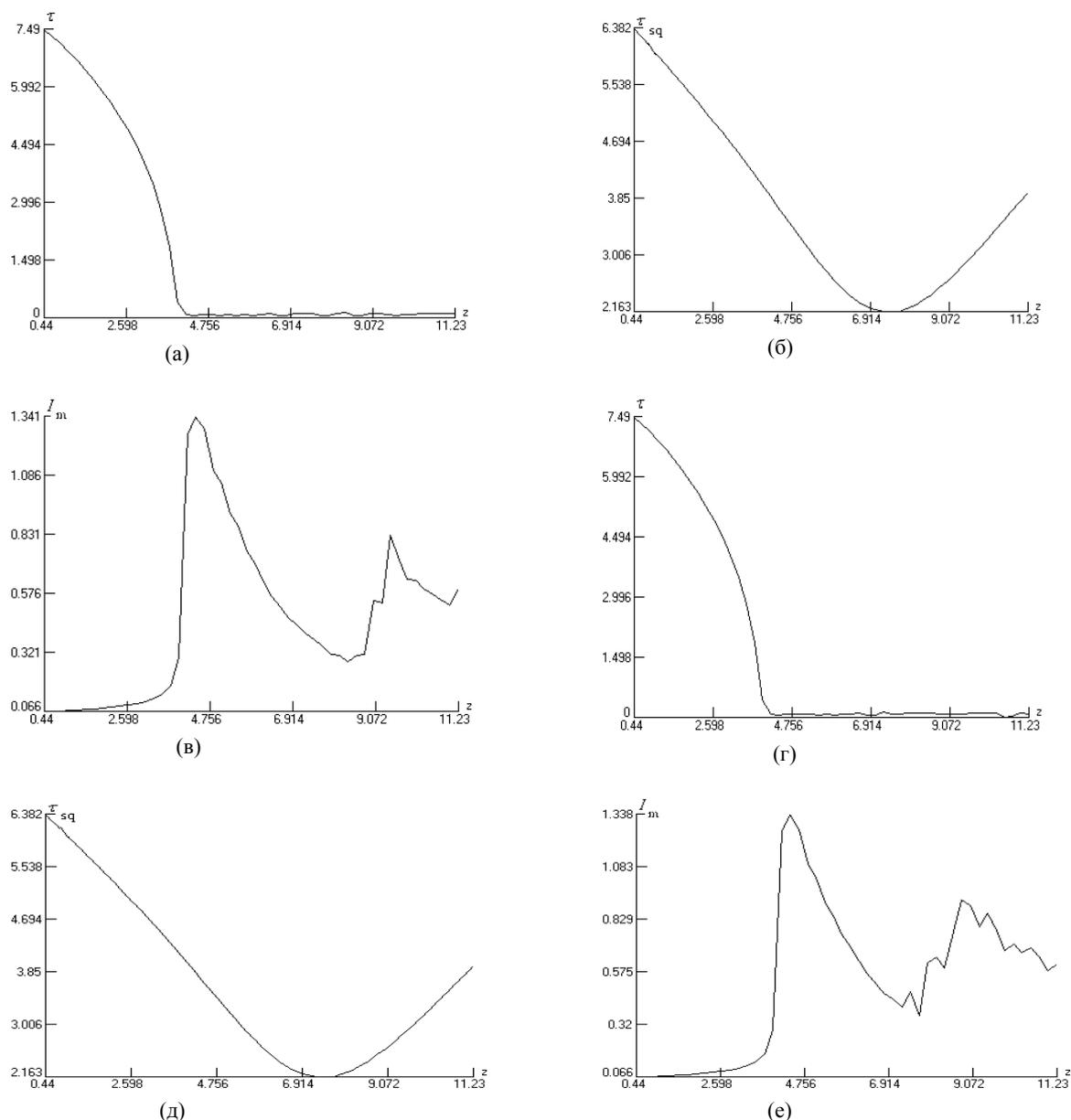


Рис. 5. Эволюция длительности импульса, определенной либо по полувысоте максимальной интенсивности τ (а,г), либо по второму моменту от распределения интенсивности τ_{sq} (б,д), и максимальной интенсивности I_m (в,е) в кубичной среде с дисперсией нелинейности для оптического излучения с радиусом $a = 25$ см (а-в), 5 см (г-е) и длительностью 40 фс до создания chirпированного импульса.

Таблица 1
Зависимость максимальной мощности на входе в нелинейную среду от показателя степени в экспоненте для пространственного распределения пучка.

m	2	4	6	8	10
Max P(0,t)	0.73	0.54	0.51	0.505	0.5

Выводы

Таким образом, в настоящей работе проанализирована компрессия широко апертурного лазерного пучка в среде с аномальной дисперсией. Сжатие импульса достигается за счет chirпирования импульса и его растяжения, а также из-за нелинейного распространения в среде с керровской нелинейностью как с учетом, так и нет дисперсии нелинейного отклика среды. На

основе компьютерного моделирования показано, что лучшее качество сжатия достигается для импульса, начальная длительность которого до растяжения составляет 20 фемтосекунд. Переход к гипергауссовому пространственному распределению позволяет существенно улучшить временные характеристики импульса и его мощности в сечении достижения максимального сжатия импульса. При этом безразмерная пиковая мощность повышается в 1.5 раза за счет профилирования оптического излучения. Дисперсия нелинейного отклика на импульс с начальной (до chirпирования) длительностью в 20 фс оказывает более слабое воздействие чем длч импульса в 40 фс.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант N 08-01-00107-а).

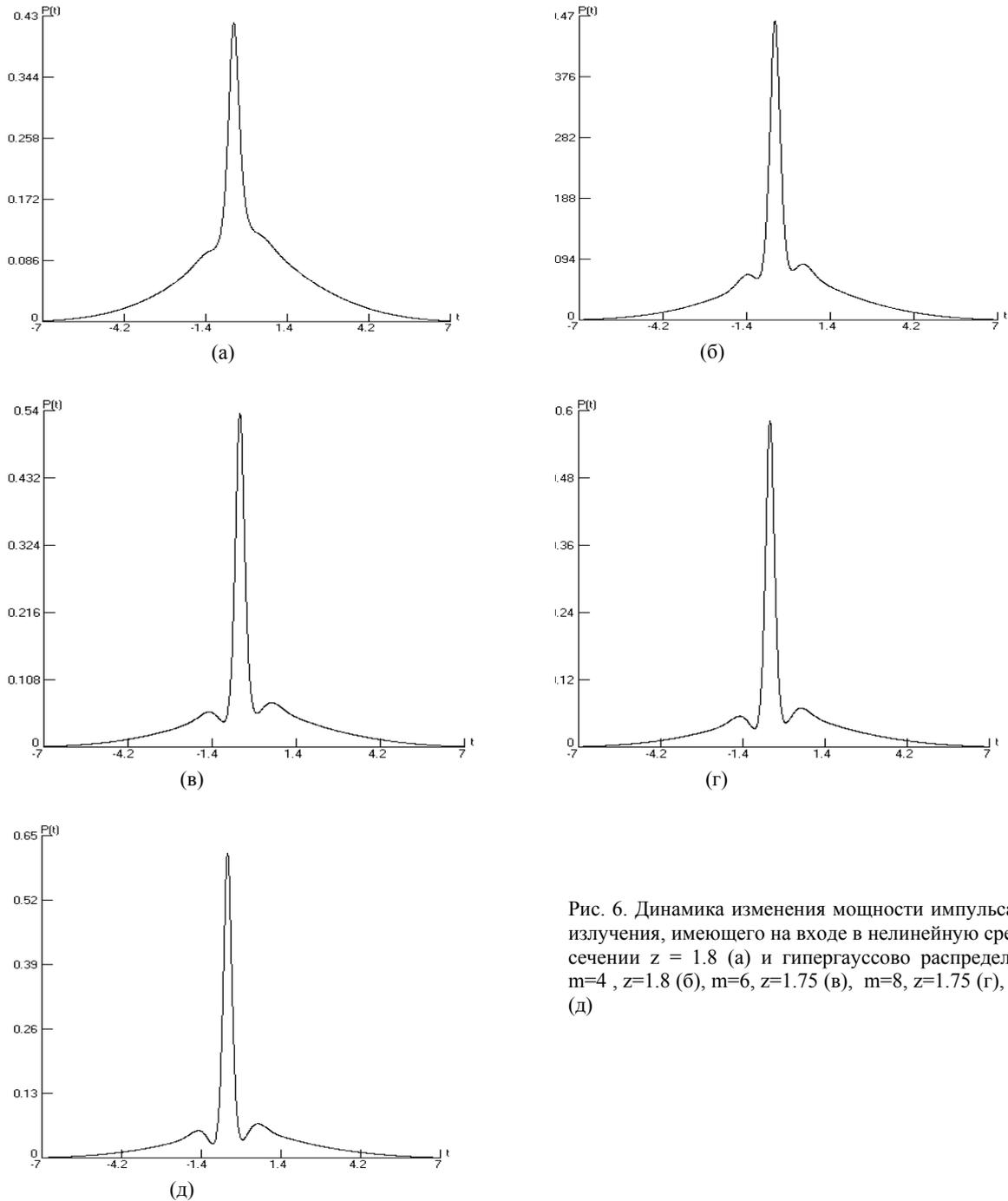


Рис. 6. Динамика изменения мощности импульса оптической излучения, имеющего на входе в нелинейную среду гауссово сечения $z = 1.8$ (а) и гипергауссово распределение степеней $m=4$, $z=1.8$ (б), $m=6$, $z=1.75$ (в), $m=8$, $z=1.75$ (г), $m=10$, $z=1.75$ (д)

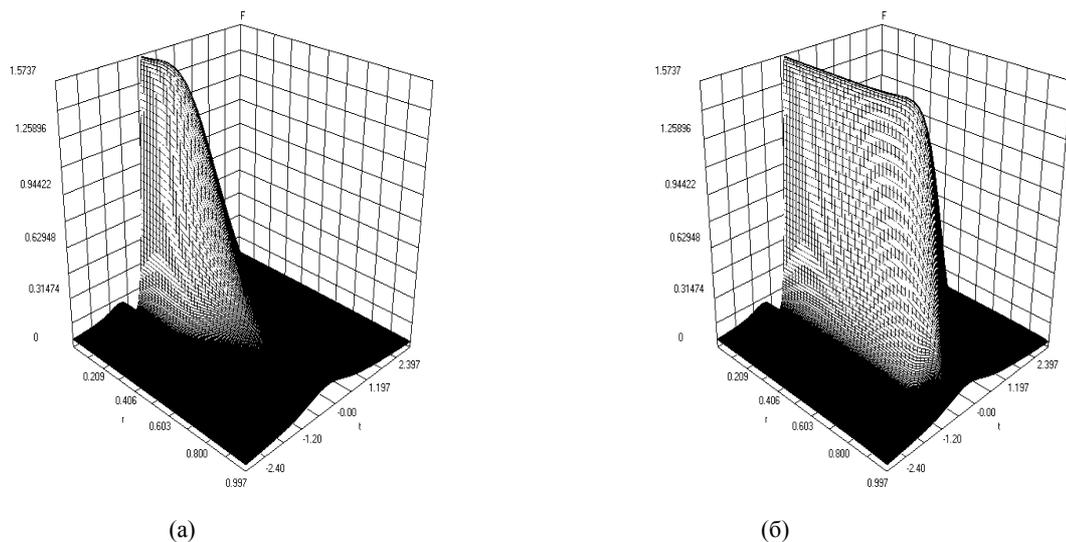


Рис. 7. Пространственно-временное распределение интенсивности оптического излучения в сечении в сечении $z = 1.75$ в случае пучка с начальным гауссовым профилем (а) и гипергауссовым профилем пучка $m=10$ (б).

Литература

1. Г.А. Аскаръян // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. N 6. С. 1567-1570.
2. В.Н. Луговой, А.М. Прохоров // УФН. 1973. Т. 111. N 2. С. 203-260.
3. Н.Н. Розанов Непараксиальные пространственные оптические солитоны. Сборник статей под редакцией Гурова И.П. и Козлова С.А. Проблемы когерентной и нелинейной оптики. СПб: СПбГИТМО. 2000. 278 с.
4. L. Berge // Physics Reports. 1998. V. 303. N 5-6. P. 259-370.
5. M.D. Feit and J.A. Fleck // J. Opt. Soc. Am. B. 1988. V. 5. N 3. P. 633-640.
6. G. Fibich, V.M. Malkin, Papanicolaou G.C. // Physical Review A. 1995.V. 52. N 5. P. 4218-4228.
7. P. Chernev and V. Petrov // Opt. Lett. 1992. V. 17. N 3. P. 172-174.
8. G.G. Luther, J.V. Moloney, A.C. Newell, E.M. Wright // Opt. Lett. 1994. V. 19. N 12. P. 862-864.
9. Н.Е. Андреев, Л.М. Горбунов, А.И. Зыков, Е.В. Чижонков // ЖЭТФ. 1994. Т.106. N 6. С. 1676-1686.
10. С.Д. Куницын, А.П. Сухоруков, В.А. Трофимов // Изв. РАН. Сер. Физическая. 1992. Т. 56. N 12. С. 201-208.
11. Y. Silberberg // Opt. Lett. 1990. V. 15. N 22. P. 1282-1284.
12. Yu.S. Kivshar, D.E. Pelinovsky // Physics Reports. 2000. V. 331. N 4. P. 117-195.
13. T. Brabec, F. Krausz // Physical Review Letters. 1997. V.78. N. 17. P. 3287-3285.
14. J.K. Ranka, A.L. Gaeta // Opt. Lett. 1998. V. 23. N. 7. P. 534-536.
15. D. Homoelle, A.L. Gaeta // Opt. Lett. 2000. V.25. N. 10. P. 761-763.
16. A.L. Gaeta // Phys. Rev. Lett. 2000 V. 84. N. 16. P. 3582-3585.
17. С.Н. Власов, В.И. Таланов Самофокусировка волн. ИПФ РАН. Н.-Новгород. 1997. 220 с.
18. А.Г. Волков, В.А. Трофимов // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 21. С. 9-16.
19. С.А. Ахманов, В.А. Выслоух, А.С. Чиркин Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука. 1988. 312 с.
20. Г. Агравал Нелинейная волоконная оптика. Пер. с англ. М.: Мир. 1996. 323 с.
21. H. Lim, J. Buckley, A. Chong, F.W. Wise // Electronics Letters. 2004. V. 40. N24. November 25th.
22. Н.А. Жарова, А.Г. Литвак, В.А. Миронов // Письма в ЖЭТФ. Т. 75. Вып. 11. С. 655-659.
23. А.А. Балакин, А.Г. Литвак, В.А. Миронов, С.А. Скобелев // ЖЭТФ. 2007. Т. 131. Вып. 3. С. 408-424.
24. Н.А. Жарова, А.Г. Литвак, В.А. Миронов // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. Вып. 1(7). С. 21-30.
25. Н.А. Жарова, А.Г. Литвак, В.А. Миронов // ЖЭТФ. 2007. Т.132. Вып. 5 (11). С. 1034-1043.
26. A.L. Gaeta // Optics Letters. 2001. V. 27. N. 11. P. 924-926.
27. J.E. Rothenberg // Optics Letters. 1992. V. 17. N. 19. P. 1340-1342.
28. L. Sudrie, A. Couairon, M. Franko et al. // Physical Review Letters. 2002. V.89. N 18. P. 186601-1 - 186601-4.
29. Jun Liu, Xiaowei Chen, Jiansheng Liu, Yi Zhu et al. // Optics Express. 2006. V. 14. N 2. P. 979-987.
30. A. Couairon, L. Sudrie, M. Franko et al. // Physical Review B. 2005. V. 71. 125435-1 - 125435-11.
31. S. Tzortzakis, L. Sudrie, M. Franko, et al. // Physical Review Letters . 2001. V. 87. N 21 213902-1 - 213902-11

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Учёт базисной суперпозиционной ошибки при расчётах межмолекулярных расстояний и термодинамических характеристик водородосвязанных комплексов

К.В. Березин, В.И. Березин, Н.А. Киринос, М. К. Березин
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Методом функционала плотности с использованием обменного функционала Бекке и корреляционного функционала Ли-Янга-Парра (B3LYP) с базисным набором 6-311+G(d, p) выполнен расчет структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК-спектре молекулы (H₂O)₂. Методом нерелаксированного сканирования по направлению водородной связи получена кривая зависимости потенциальной энергии от расстояния между молекулами комплекса с учетом базисной суперпозиционной ошибки (BSSE). По этой кривой определено равновесное межмолекулярное расстояние О-Н. Рассчитаны термодинамические характеристики комплекса с учетом BSSE. Сравнение рассчитанных величин с соответствующими экспериментальными показало, что учет BSSE улучшает их согласие между собой.

Введение

Суперпозиционная ошибка. BSSE – (*Basis Set Superposition Error*) - суперпозиционная ошибка базисного набора. Ошибка, проявляющая себя при расчете энергии фрагментации системы на части. Причина ошибки в ограниченности имеющихся базисных наборов. Когда производится расчет недиссоциированной системы, то функции базиса, принадлежащие одной подсистеме, вносят вклад в описание части волновой функции другой подсистемы и наоборот. Когда же две подсистемы пространственно разделены, подобное "уточнение" исчезает, завышая тем самым энергию диссоциировавшего комплекса. Таким образом BSSE зависит от использованного при расчете базисного набора, что позволяет оценить корректность используемого базисного набора при расчете термодинамических характеристик межмолекулярных комплексов. Если вычисленное значение BSSE сравнима по величине с вычисленной энергией взаимодействия, то можно говорить о непригодности данного базисного набора для расчета. При правильно выбранном базисном наборе учет BSSE позволяет более точно рассчитывать термодинамические характеристики и межмолекулярные расстояния, например, длину водородной связи.

Методика расчёта

Расчет структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в инфракрасном спектре поглощения изолированной молекулы H₂O и комплекса (H₂O)₂ выполнялся в рамках теории функционала плотности [1] методом B3LYP с базисным набором гауссовских функций 6-311+G(d,p) по программе Gaussian 03 [2]. Расшифровка этого базисного набора применительно к описанию атомов кислорода и водорода показана на рис.1.

Для построения зависимости BSSE от расстояния между молекулами и зависимости полной потенциальной энергии комплекса от этого расстояния были произведены расчеты полной потенциальной энергии комплекса при фиксированных значениях межмолекулярного расстояния. Межмолекулярное расстояние изменялось по направлению водородной связи О...Н. Расстояние менялось в диапазоне от 1.5 - 1.8 ангстрем с шагом 0.05 ангстрем, в диапазоне от 1.8 - 1.9 с шагом 0.01, в диапазоне от 1.9 - 1.95 с шагом 0.005, в диапазоне от 1.95 - 2.5 с шагом 0.05.

Базисная суперпозиционная ошибка вычислялась по следующей формуле

$$BSSE = E_{SB} - E_{SG},$$

где E_{SG} - сумма электронных энергий отдельных молекул, когда энергия каждой молекулы вычисляется с помощью однократной процедуры самосогласованного поля (*SCF*) с измененными в результате комплексообразования геометрическими параметрами; E_{SB} - сумма электронных энергий отдельных молекул, когда энергия каждой молекулы вычисляется с помощью однократной

процедуры *SCF* в базе всего комплекса, при этом заряды остальных атомов комплекса полагаются равными нулю.



Рис.1. Расшифровка базисного набора 6-311+G(d,p) применительно к описанию атомов кислорода и водорода.

На рис.2 показаны все возможные пространственные реализации водородосвязанного димера воды [3].

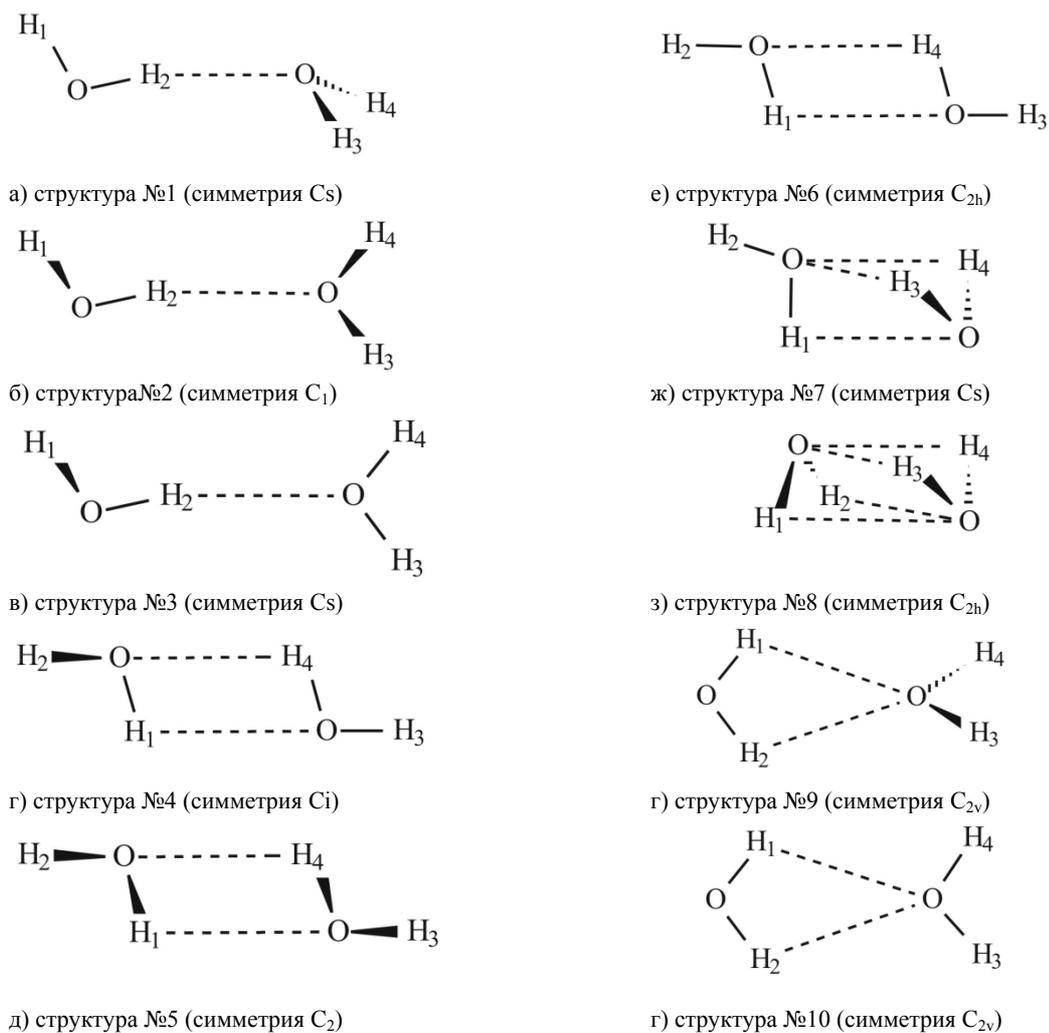


Рис.2. Возможное пространственное строение димеров молекулы воды.

Несмотря на такое разнообразие возможных химических структур, которые могут быть реализованы посредством водородной связи, наиболее энергетически стабильной, как известно является структура (а) симметрии C_s . Исходя из этого именно этот тип диммера и был объектом нашего исследования.

Обсуждение результатов

На рис.3 показаны геометрические параметры молекулы воды (симметрия C_{2v}) вычисленные методом B3LYP/6-311+G(d,p). Как видно из рисунка вычисленные и экспериментальные геометрические параметры хорошо согласуются между собой. Ошибка в определении валентного угла составляет меньше одного градуса, а в длине связи 0.0048 ангстрем.

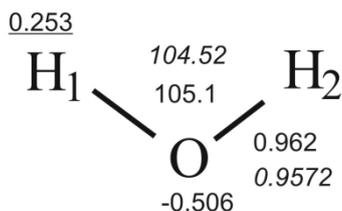


Рис.3. Рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p) и экспериментальные [4] геометрические параметры (длины связей в Å, углы в град) и заряды на атомах по Малликену (значения подчеркнуты) молекулы воды (группа симметрии C_{2v}). Курсивным шрифтом показаны экспериментальные значения.

На рис.4 показаны геометрические параметры димера воды (симметрия C_s) вычисленные методом B3LYP/6-311+G(d,p).

Из рис.3 и 4 видно, что при комплексообразовании геометрические параметры отдельных молекул воды изменяются незначительно. Так наибольшим изменениям подвержены связь О-Н по линии которой образуется водородная связь (увеличивается на 0.008 Å) и угол Н-О-Н молекулы (2) (увеличивается на 0.5 градуса), остальные изменения очень незначительны. Значения зарядов на атомах по Малликену (см. рис.3 и 4) свидетельствуют о перераспределении зарядовой плотности при образовании водородной связи. Наиболее значительное изменение происходит на атомах Н и О молекулы (2) (увеличивается на 0.123 положительный заряд и увеличивается на 0.098 отрицательный соответственно). В сумме получается что молекула (1) имеет небольшой отрицательный заряд -0.017, а молекула (2) такой же положительный.

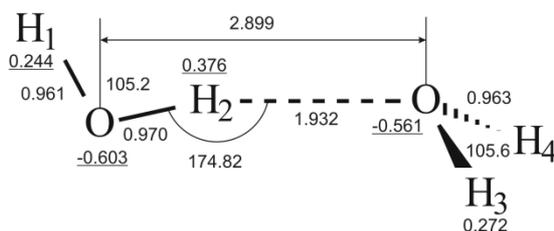


Рис.4. Рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p) геометрические параметры димера воды (длины связей в Å, углы в град) и заряды на атомах по Малликену (значения подчеркнуты).

На рис.5 показана зависимость базисной суперпозиционной ошибки от расстояния между молекулами воды в диммере. Как видно из рисунка на участке 1.5 – 2.2 ангстрема эта зависимость носит практически линейный характер.

Сами значения суперпозиционной ошибки для различных расстояний между молекулами воды в комплексе приведены в таблице 1.

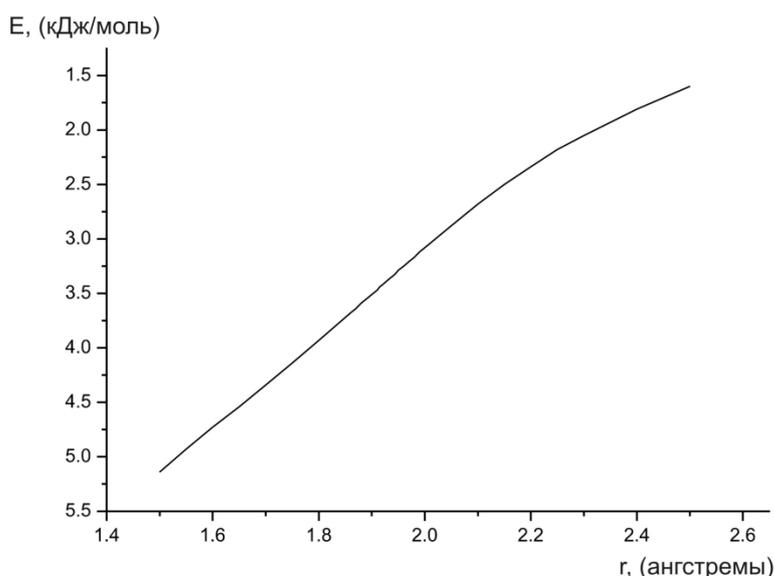


Рис. 5. Зависимость BSSE от расстояния между молекулами воды .

Таблица 1
Базисная суперпозиционная ошибка межмолекулярного комплекса (H₂O)₂ для различных расстояний между молекулами.

Расстояние между молекулами (ангстремы)	BSSE (кДж/моль)	Расстояние между молекулами (ангстремы)	BSSE (кДж/моль)	Расстояние между молекулами (ангстремы)	BSSE (кДж/моль)
1.500	5.14	1.900	3.51	1.980	3.17
1.550	4.93	1.910	3.47	1.990	3.12
1.600	4.73	1.915	3.44	2.000	3.08
1.650	4.54	1.920	3.42	2.050	2.88
1.700	4.34	1.925	3.40	2.100	2.68
1.750	4.14	1.930	3.38	2.150	2.50
1.800	3.93	1.935	3.36	2.200	2.34
1.850	3.72	1.940	3.34	2.250	2.18
1.860	3.68	1.945	3.32	2.300	2.05
1.870	3.64	1.950	3.29	2.400	1.81
1.880	3.59	1.960	3.25	2.500	1.60
1.890	3.55	1.970	3.21		

Примечание: значение 1.930 Å соответствует минимуму (min) потенциальной энергии димера воды, а значение 1.970 Å – min потенциальной энергии с учётом базисной суперпозиционной ошибки.

На рис.6 показаны зависимости потенциальной энергии от расстояния между молекулами построенные без учета *BSSE* и с учетом *BSSE*. Видно, что учет суперпозиционной ошибки приводит к повышению потенциальной энергии взаимодействия (ослаблению водородной связи) и смещению ее минимума в сторону большего значения межмолекулярного расстояния. Поскольку методом рентгеноструктурного анализа нельзя с хорошей точностью определить пространственное положение атомов водорода, то экспериментальное значение межмолекулярного расстояния в [5] дано для расстояния между атомами кислорода. Рассчитанные и экспериментальные значения межмолекулярного расстояния O – O приведены в табл.2. Как видно из табл.2 учет суперпозиционной ошибки приводит к улучшению согласия между экспериментальным и вычисленным значением. Если в первом случае (без учета *BSSE*), отклонение вычисленной величины от экспериментальной (с учетом влияния ангармоничности) составляет 0.047 \AA , то во втором случае

0.009 Å. Это показывает необходимость учитывать *BSSE* при расчёте межмолекулярного расстояния в водородосвязанных комплексах для достижения более точного результата.

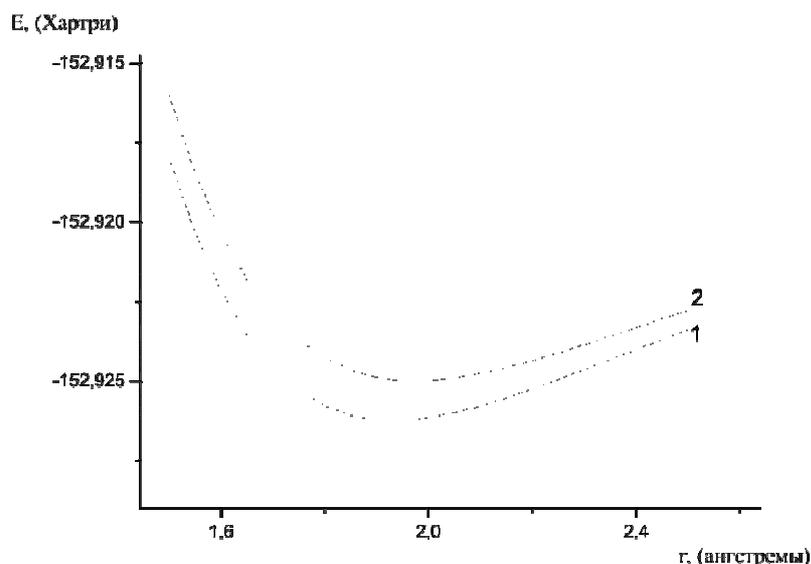


Рис. 6. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между молекулами. 1- полная энергия без учёта *BSSE*. 2 – полная энергия с учётом *BSSE*.

Таблица 2
Вычисленные и экспериментальные значения (ангстремы) расстояния О-О в диммере молекулы воды.

Расчет B3LYP/6-311+G(d,p)	Расчет с учетом <i>BSSE</i>	Эксперимент [5] без учета влияния ангармоничности	Эксперимент [5] с учетом влияния ангармоничности
2.899	2.937	2.976	2.946

В табл.3 представлены вычисленные и экспериментальные значения термодинамических характеристик диммера воды. Как видно из таблицы вычисленное значение энергии образования комплекса с учетом суперпозиционной ошибки хорошо согласуется с экспериментальным значением.

Таблица 3
Термодинамические характеристики (в кДж/моль) диммера молекулы воды. вычисленные методом B3LYP/6-311+g(d,p).

ΔE	ΔZPE	ΔE_G	<i>BSSE</i>	ΔH_0	$\Delta H_{298.15}$	$\Delta E + BSSE$	ΔE [6]
-24.410	9.619	-0.155	3.381	-11.408	-13.600	-21.029	-22.59±2.85

где $\Delta E = E_C - E_S$. E_C - электронная энергия комплекса. E_S - сумма электронных энергий отдельных молекул составляющих комплекс; $\Delta E_G = E_S - E_{SG}$; ΔZPE - разница нулевых энергий. ΔH_0 - энтальпия комплексообразования при 0 К. $\Delta H_{298.15}$ - энтальпия комплексообразования при 298.15 К.

Выводы

Проведенное исследование показало, что учет базисной суперпозиционной ошибки при расчетах межмолекулярных расстояний и термодинамических характеристик водородосвязанных комплексов позволил получить лучшее количественное согласие с соответствующими

экспериментальными данными. Данную процедуру можно рекомендовать для высокоточных расчётов длин водородных связей и термодинамических характеристик комплексных соединений.

Литература

1. В. Кон // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 336.
2. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03, Revision B.03. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003.
3. S. Gregory Tschumper et al. Anchoring the water dimer potential energy surface with explicitly correlated computations and focal point analyses // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 2. P. 690-701.
4. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул. – М.: Наука, 1970. – 560 с.
5. Asger Halkier et al. A systematic ab initio study of the water dimer in hierarchies of basis sets and correlation models // Theor Chem Acc. 1997. №97. P.150-157
6. Daniel K. W. Mok et All. A density functional water dimer potential surface // Molecular physics. 1997. V. 92. NO. 4.P. 667- 675

Учет межмолекулярного взаимодействия в рамках современных квантово-механических методов расчета структуры и колебательных спектров многоатомных молекул

К.В. Березин, В.И. Березин, Н.А. Кирносов, М. К. Березин
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Методом функционала плотности с использованием обменного функционала Бекке и корреляционного функционала Ли-Янга-Парра (B3LYP) с базисным набором 6-311+G(d, p) выполнен расчет структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК-спектрах молекул пиридина и воды, а так же комплекса с водородной связью (пиридин...H₂O) в соотношении (1:1). Исследованы возможности методов эффективного учета межмолекулярных взаимодействий (модели SCRF (Dipole) и SCI-PCM) применительно к описанию частотных сдвигов нормальных колебаний пиридина возникающих за счет образования водородсвязанного комплекса с молекулой воды. Сделан вывод о неприменимости рассмотренных методов для теоретического описания спектроскопических изменений в молекулах возникающих при образовании водородной связи. Вычислены термодинамические характеристики образования комплексов с учетом базисной суперпозиционной ошибки (BSSE).

Введение

Знание характера и энергии межмолекулярного взаимодействия требуется в широком круге задач физики, химии и биологии. Само наличие в природе жидкостей и твердых тел обязано существованию межмолекулярных взаимодействий. Термодинамические свойства газов и жидкостей, их кинетические характеристики (коэффициенты теплопроводности, диффузии и т. д.) определяются характером межмолекулярных взаимодействий. Межмолекулярные силы определяют и большую часть свойств кристаллов, таких, как равновесная геометрия, энергия сцепления, фононные спектры и т. д.

Межмолекулярные взаимодействия обуславливают образование сложных химических комплексов типа комплексов с переносом заряда, комплексов с водородной связью, лежат в основе коллоидообразования. Исследование механизма элементарных химических актов невозможно без знания процессов обмена поступательной и электронно-колебательной энергией, зависящих от взаимодействия частиц при столкновениях. Для расчета скоростей химических реакций требуется знание потенциальной поверхности, характеризующей взаимные траектории реагентов.

Велико значение межмолекулярных взаимодействий и в биологии. Достаточно сказать, что межмолекулярные силы обеспечивают стабильность таких важнейших для существования жизни соединений, как ДНК и РНК.

Основными источниками наших сведений -о межмолекулярных силах служат:

- а) эксперименты по рассеянию в атомно-молекулярных пучках, позволяющие в ряде случаев непосредственно восстанавливать потенциалы по экспериментальным данным;
- б) спектроскопические измерения (колебательно-вращательные спектры, преддиссоциация, уширение линий давлением);
- в) данные по термодинамическим свойствам газов и жидкостей (вириальные коэффициенты, коэффициенты вязкости и переноса);

г) данные по свойствам кристаллов (упругие константы, фононные спектры, энергии сублимации);

д) эксперименты по образованию радиационных дефектов в твердых телах (энергия фокусирования, пороговая энергия смещения, каналирование и т. п.);

е) эксперименты по ядерному магнитному резонансу в твердых телах и жидкостях (время спиновой и спин-решеточной релаксации).

Влияние водородной связи

Образование водородной связи между алифатическим донором и акцептором протона сопровождается изменением характеристик связей ближайшего окружения, что проявляется в спектрах различных типов [1]. В случае, когда атом, связывающий протон, входит в состав сопряженной системы, возмущение оказывает влияние на свойства всех связей, входящих в сопряжение, а также на характеристики связей ближайшего окружения. Например, для N-гетероциклических соединений при протонировании атомов N наблюдается гипсохромный сдвиг полосы низкоэнергетического $n \rightarrow \pi^*$ электронного перехода и сдвиг частот кольцевых колебаний, регистрируемый в ИК и КР спектрах.

На практике данный эффект может применяться для доказательства существования водородной связи (Н-связи) и установления отнесений нормальных колебаний в сложных ароматических соединениях с Н-связями. Недавно эффект повышения колебательных частот наблюдался при протонировании пуринового кольца ацетильного производного аденозина [2]. Следовательно, частотные сдвиги (ЧС) кольцевых мод могут служить в качестве тонкого инструмента для исследования структуры и энергетики комплексов с водородной связью (Н-комплексов) производных пуриновых оснований (аденин, гуанин) с белками [3].

Использование ЧС в прикладных задачах подразумевает точную интерпретацию всех нормальных колебаний донора, акцептора и их Н-комплекса. Такая возможность появилась только в последнее время благодаря совершенствованию квантовомеханических методов, учитывающих электронную корреляцию: теория возмущений Меллера-Плессе [4], различные варианты теории функционала плотности [5] и методы конфигурационного взаимодействия [6,7].

При расчете молекулярных параметров в рамках современных квантово-механических методов учет межмолекулярного взаимодействия (ММВ) можно осуществить двумя способами. Первый способ заключается в использовании различных моделей реактивного поля [289], таких как модели SCRf (Dipole), SCI-PCM и др., это так называемый эффективный учет ММВ. Другой способ состоит в непосредственном учете ММВ путем расчета межмолекулярных комплексов и самоассоциатов (димеров, тримеров и т.д.).

Целью данной дипломной работы является сравнение методов эффективного и явного учета влияния ММВ для описания экспериментально наблюдаемых частотных сдвигов на примере водородосвязанного комплекса пиридин вода.

Методика расчета

Расчет геометрических параметров, дипольных моментов, абсолютных ИК интенсивностей и частот нормальных колебаний изолированных молекул пиридина и воды, а так же их комплекса с водородной связью в рамках непосредственного учета ММВ был выполнен в рамках теории функционала плотности с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP с базисным набором 6-311+G(d,p) по программе [10]. Для эффективного учета ангармоничности, вычисленные колебательные частоты масштабировались по методу [11]. Для интерпретации и разделения колебаний на внутримолекулярные и межмолекулярные использовалась программа визуализации форм колебаний Molekel [12].

В качестве методов эффективного учета ММВ были выбраны две модели:

модель самосогласованного реактивного поля SCRf (Dipole) [13] и модель самосогласованного реактивного поля SCI-PCM [14].

При использовании SCRf (Dipole) модели, молекула окружается сферой радиуса r за пределами которой находится однородная изотропная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ и при теоретическом расчете учитывается взаимодействие с этой средой. В рамках этой модели радиус сферы оценивался по формуле $r = r_0 + \Delta r$, где r_0 - радиус молекулы, Δr - параметр, который

варьировался в пределах 1,2 - 1,5 Å, диэлектрическая проницаемость воды ϵ бралась равной 78.39. В случае модели SCI-PCM окружающая молекулу поверхность создается автоматически таким образом, чтобы ее граница проходила по поверхности равной электронной плотности молекулы и указывается только диэлектрическая проницаемость моделируемой среды.

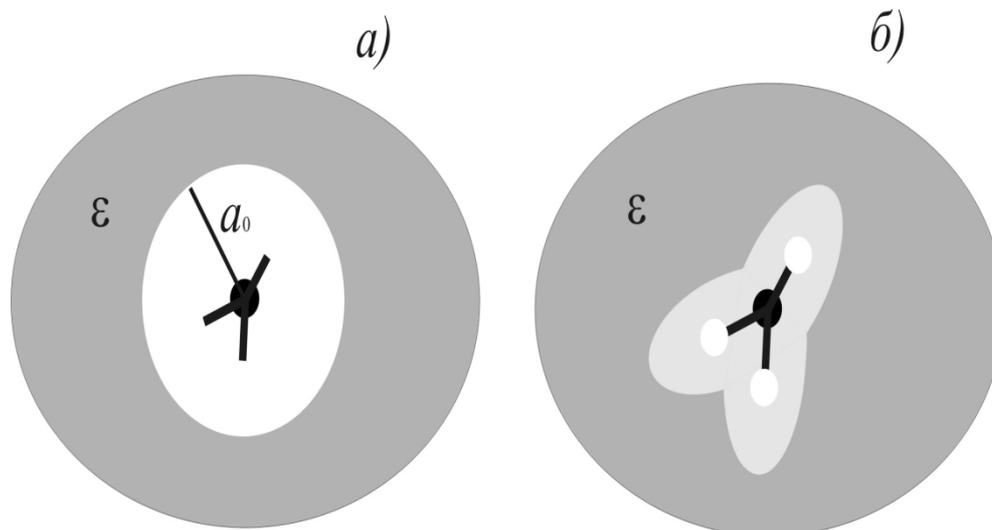


Рис.1.Иллюстрация моделей эффективного учета ММВ:SCRF(Dipole) а),SCIPCM б)

Выбор типов моделей эффективного учета ММВ обусловлен возможностью вычислять в их рамках частоты нормальных колебаний молекул. Сам расчет проводился так же в рамках теории функционала плотности с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP с базисным набором 6-311+G(d,p). Наглядная иллюстрация этих моделей представлена на рис.1.

Расчет энтальпии образования комплекса при явном учете ММВ - ΔH_0 (при температуре $T = 0$ К) и ΔH_{298} (при температуре $T = 298$ К) в приближении B3LYP/6-311+G(d,p) выполнялся по следующим формулам:

$$\Delta H_0 = \Delta E + \Delta ZPE + BSSE + \Delta E_g, \quad (1)$$

$$\Delta H_{298} = \Delta H_0 + \Delta E_T - (n-1)RT, \quad (2)$$

где $\Delta E = E_C - E_S$, E_C - электронная энергия комплекса, E_S - сумма электронных энергий отдельных молекул составляющих комплекс; $\Delta E_G = E_S - E_{SG}$, E_{SG} - сумма электронных энергий отдельных молекул, когда энергия каждой молекулы вычисляется с помощью однократной процедуры самосогласованного поля (SCF) с измененными в результате комплексообразования геометрическими параметрами; $BSSE = E_{SB} - E_{SG}$, E_{SB} - сумма электронных энергий отдельных молекул, когда энергия каждой молекулы вычисляется с помощью однократной процедуры (SCF) в базе всего комплекса, при этом заряды остальных атомов комплекса полагаются равными нулю; ΔZPE - разница нулевых энергий; ΔE_T - термическая поправка, вычисляемая через статистические суммы по формулам [15] в приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора; n - число молекул участвующих в комплексообразовании.

Результаты и обсуждения

Из рис.2. видно, что геометрические параметры изолированных молекул пиридина и воды, рассчитанные в приближении B3LYP/6-311+G(d,p), хорошо согласуются с экспериментальными

данными [15,16]. Максимальные отклонения вычисленных значений геометрических параметров от опытных не превышают $0,005 \text{ \AA}$ для длин связей и $0,8$ градусов для углов. Ошибки в определении дипольных моментов составляют $\sim 8.5\%$ для пиридина и $\sim 16\%$ - для воды.

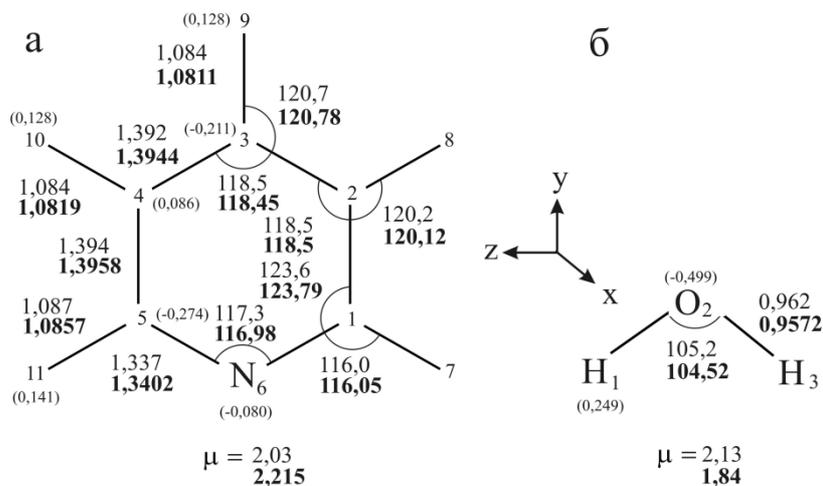


Рис.2. Рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p) и экспериментальные [16,17] геометрические параметры (длины связей в \AA , углы в град), дипольные моменты (D) [18,19] и заряды на атомах по Малликену (значения в скобках) молекул пиридина (группа симметрии C_{2v}) (а) и воды (группа симметрии C_{2v}) (б). Выделенным шрифтом показаны экспериментальные значения.

Для нахождения оптимальной геометрической структуры КПВ был проведен ряд предварительных расчетов методом B3LYP/6-311+G(d,p) с различными изначально заданными геометрическими параметрами и без ограничения по симметрии. В результате этих расчетов было установлено, что КПВ имеет структуру очень близкую к симметрии C_s (плоскость симметрии XY). Максимальное значение отклонения геометрических параметров от заданной симметрии, было получено для угла выхода связи O₁₃-H₁₄ из плоскости XY (см. рис.9) и составило $0,5$ градусов. Кроме этого, разница рассчитанных значений электронных энергий $\Delta E = E_{C1} - E_{Cs}$ оказалась положительной, что служит дополнительным подтверждением устойчивости КПВ с C_s симметрией. Исходя из этого, окончательные квантово-механические расчеты для КПВ проводились с учетом этой симметрии. Рассчитанная оптимальная структура КПВ показаны на рис.3. Как видно из рис.3, геометрические параметры пиридина при комплексообразовании меняются мало. Изменения длин связей в пиридине при образовании КПВ не превышают $0,001 \text{ \AA}$. Наибольшим изменениям согласно проведенному расчету подвержены углы N₆C₅C₄ и C₁N₆C₅. Изменения этих углов составляют (-0,5) и (+0,7) градусов. Сравнительный анализ экспериментальных и рассчитанных методом B3LYP/6-311+G(d, p) ЧС фундаментальных колебаний пиридина при образовании Н-комплексов показал, что для КПВ наблюдается значительно лучшее согласие с экспериментальными данными в рамках явного учета ММВ, чем в случае эффективного. Сравнительные графики вычисленных частотных сдвигов при образовании КПВ и экспериментальных показаны на рис.4-6.

Как видно из рис.10 что вычисленные ЧС фундаментальных колебаний пиридина при образовании КПВ в целом хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Среднее абсолютное отклонение вычисленных ЧС от экспериментальных составило $1,9 \text{ \AA}^{-1}$. При этом распределение знаков ЧС, полностью совпадает с экспериментом. Наибольшие отклонения вычисленных значений частотных сдвигов от экспериментальных обусловлены, по-видимому, неучетом полного влияния окружения, экспериментальными ошибками в определении ЧС для колебаний малой интенсивности и ошибкой теоретического метода.

Однако следует отметить, что хорошее согласие вычисленных значений ЧС для некоторых колебаний в пренебрежении полным влиянием окружения, с одной стороны, свидетельствует о некоторой аддитивности этого влияния на частоты соответствующих колебаний в пиридине и КПВ и, с другой стороны, говорит о применимости данного теоретического метода для описания таких тонких спектральных эффектов.

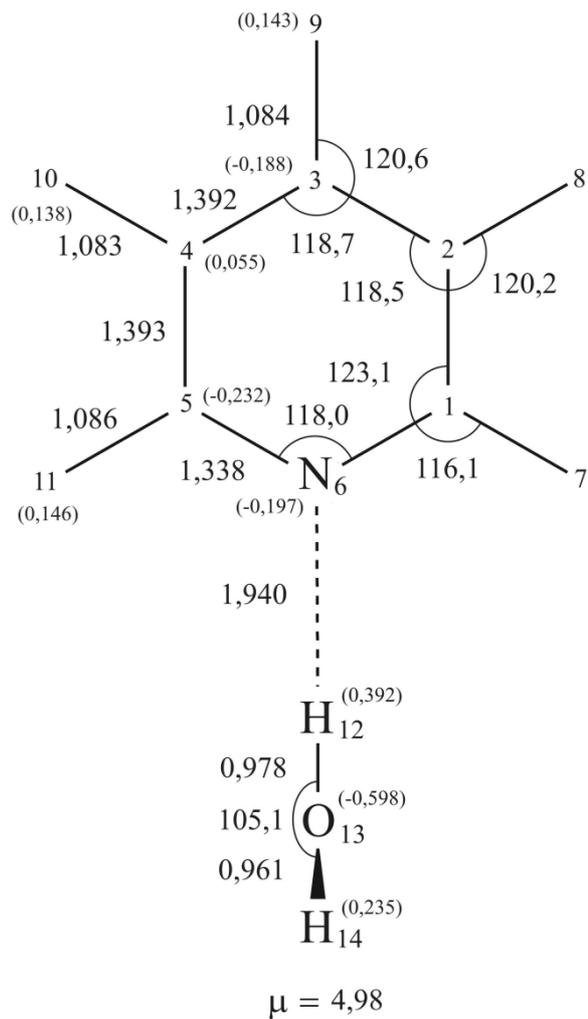


Рис.3. Геометрические параметры (длины связей в Å, углы в град), дипольные моменты (D) и заряды на атомах по Малликену (значения в скобках) КПВ (группа симметрии C_s) рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p).

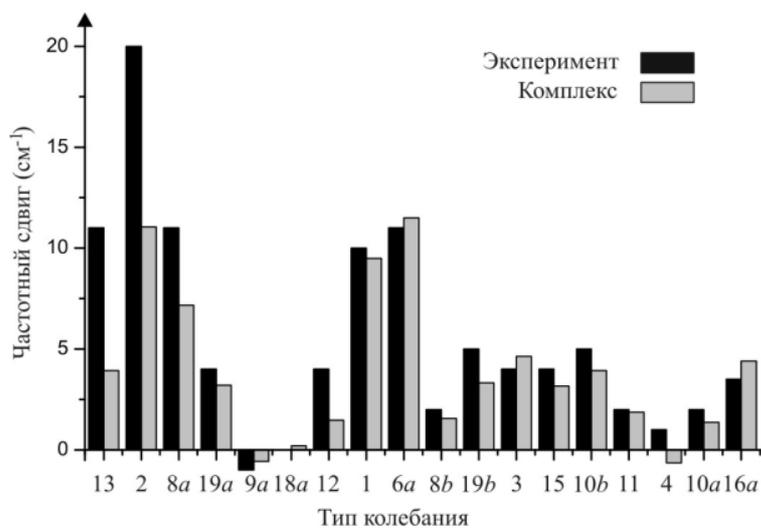


Рис.4. Сравнение экспериментальных и рассчитанных методом B3LYP/6-311+G(d,p) в рамках явного учета ММВ величин частотных сдвигов.

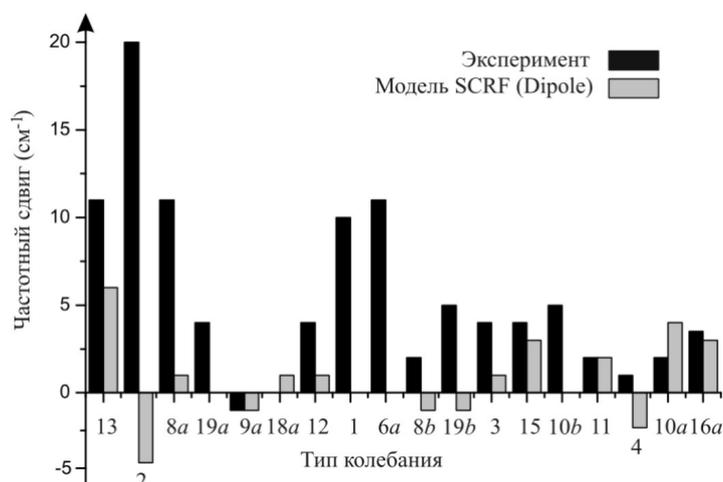


Рис.5. Сравнение экспериментальных и рассчитанных методом B3LYP/6-311+G(d,p) в рамках модели SCRF (Dipole) величин частотных сдвигов.

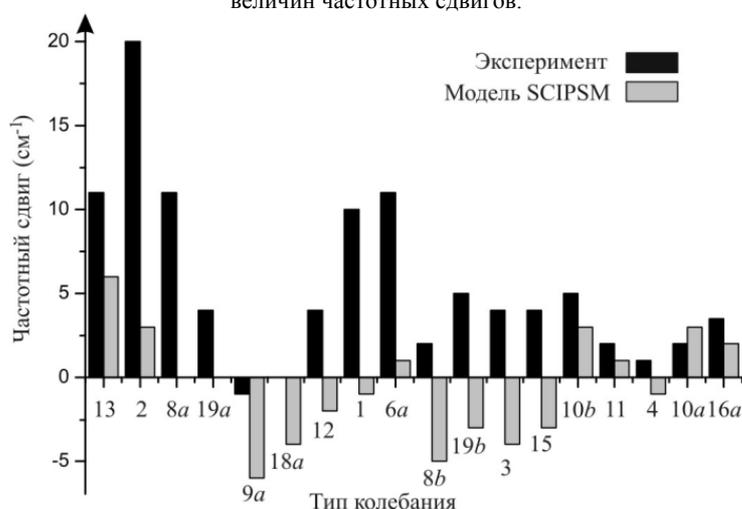


Рис.6. Сравнение экспериментальных и рассчитанных методом B3LYP/6-311+G(d,p) в рамках модели SCIPSM величин частотных сдвигов.

Как видно из рис. 5 - 6 моделирование влияния водородной связи с помощью методов эффективного учета среды дает неудовлетворительные результаты при сравнении вычисленных ЧС с экспериментальными, средние абсолютное отклонение вычисленных ЧС от экспериментальных составили 5.4 см^{-1} для метода SCRF (Dipole) и 6.5 см^{-1} для метода SCIPSM. Распределение знаков ЧС так же плохо согласуется с экспериментальными данными. Все это говорит о неприменимости этих методов для моделирования достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий каким является водородная связь.

Исходя из этого мы провели дополнительное исследование в котором использовали метод SCRF (Dipole), как дополнительный метод для эффективного учета среды при явном учете водородной связи. Проведенное исследование показало, что лучшее согласие для ЧС в рамках этой модели получается при значении $\Delta r = 1,5 \text{ \AA}$. При этом геометрические параметры КПВ меняются следующим образом: длина водородной связи ($N_6 \dots H_{12}$) уменьшается на $0,015 \text{ \AA}$, длина связи $O_{13}-H_{12}$ увеличивается на $0,003 \text{ \AA}$, угол $H_{12}O_{13}H_{14}$ уменьшается на $0,8$ градуса, а величина угла $N_6H_{12}O_{13}$ становится равной $175,5$ градуса. Геометрические параметры пиридина в КПВ при дополнительном учете окружения меняются незначительно. Наибольшему изменению подвержен угол $C_1N_6C_5$, который уменьшается на $0,2$ градуса, изменения остальных геометрических параметров лежат в пределах $\pm 0,1$ градуса для углов и $\pm 0,001 \text{ \AA}$ для длин связей.

Сравнение ЧС, вычисленных методом B3LYP/6-311+G(d,p) SCRF(Dipole) и экспериментальных, показаны на рис. 13.

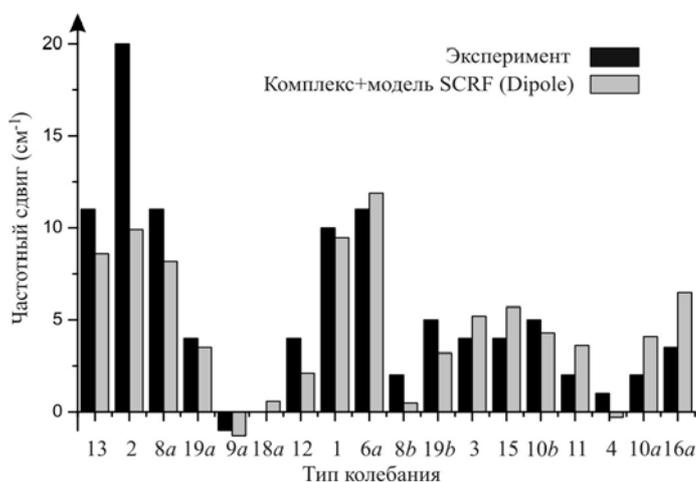


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и рассчитанных методом B3LYP/6-311+G(d,p) в рамках явного учета ММВ с дополнительным эффективным учетом окружения величин частотных сдвигов.

Как видно из рис. 7, при учете влияния окружения для некоторых ЧС наблюдается несколько лучшее согласие с экспериментальными значениями. Несмотря на это, для ЧС колебаний 13, 2, 8a и 16b абсолютная ошибка осталась сравнительно большой. Поскольку колебания 13 и 2 относятся к валентным колебаниям С-Н связей, то относительно большая ошибка в значениях ЧС для этих колебаний может быть обусловлена неполным (а лишь эффективным) учетом их ангармоничности при теоретическом расчете, а так же экспериментальной ошибкой определения ЧС из-за относительно большой ширины этих полос и попадания в эту частотную область полос комбинационных переходов.

Анализ формы колебания 16b пиридина в КПВ показал, что в нем значительное участие принимает колебательное движение молекулы воды. Учет окружения не влияет на частоту этого колебания в изолированном пиридине. В КПВ ситуация меняется из-за вышеописанного колебательного участия молекулы воды. Рассчитанные значение ЧС для колебания 16b с учетом и без учета окружения отличаются уже на 3,2 см⁻¹. Исходя из того, что колебательные движения воды при этом колебании пиридина в КПВ происходят в плоскости YX (см. рис. 3), была исследована зависимость ЧС этого колебания от положения молекулы воды относительно этой плоскости. С этой целью были произведены расчеты (с учетом и без учета окружения) структуры и частот нормальных колебаний КПВ симметрии C_s когда молекула пиридина и воды лежат в плоскости YZ.

Величина ЧС колебания 16b при таком расположении молекулы воды относительно пиридина оказалась равной (-2.9 см⁻¹) без учета окружения и (-0.9 см⁻¹) с учетом окружения, что сравнительно лучше согласуется с экспериментальным значением (+0.5 см⁻¹). При этом для других колебаний величина среднего абсолютного отклонения вычисленных значений ЧС от экспериментальных остается на том же уровне. Несмотря на это, такое положение воды в КПВ не является устойчивым, поскольку расчет показывает отсутствие локального минимума для крутильного колебания воды относительно оси, проходящей через Н-связь. Опираясь на проведенное исследование, можно сделать предположение, что в растворе у КПВ плоскость молекулы воды имеет некоторый угол относительно плоскости YZ.

Таблица 1
Термодинамические характеристики (кДж/моль) КПВ, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p) с учетом суперпозиционной базисной ошибки.

ΔE	ΔZPE	ΔE_G	$BSSE$	ΔH_0	ΔH_{298}	$T\Delta S_{298}$	ΔG_{298}
-28.83	7.79	-0.78	2.09	-19.73	-20.47	-28.21	7.74

Примечание. $T\Delta S_{298}$ - произведение температуры на изменение энтропии, ΔG_{298} - изменение свободной энергии.

Проведенный теоретический анализ поведения ИК-интенсивностей пиридина при образовании КПВ показал, что наибольшие по абсолютной величине изменения происходят для колебаний 7b (уменьшается на 14,2 км/моль) и 16b (увеличивается на 19.1 км/моль).

Результаты расчетов термодинамических характеристик представлены в табл. 1. приложения. Значение вычисленной суперпозиционной ошибки для базиса 6-311+G(d,p) в рамках метода B3LYP довольно мала. Величина BSSE составила 7.2% от полной энергии взаимодействия.

Выводы

Методом гибридного функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-311+G(d, p) оптимизирована наиболее стабильная структура Н-комплекса пиридин...H₂O. С использованием методов явного и эффективного учета межмолекулярного взаимодействия рассчитаны частотные сдвиги фундаментальных колебаний пиридина при образовании Н-комплекса с молекулой воды. Сравнение вычисленных частотных сдвигов с экспериментальными показало неприменимость методов эффективного учета межмолекулярного взаимодействия для теоретического описания спектроскопических изменений в молекулах возникающих при образовании водородной связи. Методы эффективного учета межмолекулярного взаимодействия более применимы для моделирования слабых взаимодействий, таких как Ван-дер-ваальсовы или для дополнительного учета этих взаимодействий при явном учете наиболее сильных.

Литература

1. Молекулярные взаимодействия /Под ред. Г. Патайчака, У. Орвилла-Томаса. Т.2 М.: Мир, 1984. 600с.
2. N. Fujimoto, A. Toyama, H. Takeuchi // J. Mol. Struct. 1998. V.447, N 1-2. P. 61 – 69.
3. R.G. Efremov, A.N. Feofanov, Dzhandzhugazyan et al. // FEBS Lett. 1990. V.260, N 2. P. 257 – 260.
4. C. Moller, M.S. Plesset // Phys. Rev. 1934. V.46, N 7. P. 618 – 622.
5. В. Кон // УФН. 2002. V.172, N 3. С. 336 – 348.
6. R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.A. Pople // J. Chem. Phys. 1980. 72, N 8. P. 4654 – 4655.
7. J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari // J. Chem. Phys. 1987. V. 87, N 10. – P. 5968 –5975.
8. A.D. Becke // J. Chem. Phys. 1993. V.98, N 7. P. 5648—5652.
9. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. 1988. V.B37, N 2. P. 785—789.
10. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
11. H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura // Chem. Phys. Lett. 2000. V.325, N 4. P. 477 – 483.
12. S. Portmann, P.F. Fluekiger <http://www.cscs.ch/molekel/>
13. M.W. Wong, K.B. Wiberg, M. Frisch // J. Chem. Phys. 1991. V.95, N 12. P.8991 – 8998.
14. S. Miertus, E. Scrocco and J. Tomasi // Chem. Phys. V.55, 117 (1981).
15. Г. Герцберг Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. – 647 с.
16. S.D. Sharma, S. Doraiswamy // Chem. Phys. Lett. 1976. V.41, N 1. P. 192 – 198.
17. Л.М. Сverdlov, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
18. G.O. Sørensen, L. Mahler, N. Rastrup-Andersen // J. Mol. Struct. 1974. V.20, N 1. P. 119 – 126.
19. Дж. Кэй, Т. Лэби Таблицы физических и химических постоянных. – М.: Физматгиз, 1962. 247 с.
20. D.P. DiLella, H.D. Stidham // J. Raman Spectr. 1980. V.9, N 2. P. 90 – 106.
21. K.B. Wiberg, V.A. Walters, K.N. Wong, S.D. Colson // J. Phys. Chem. 1984. V.88, N 24. P. 6067 – 6075.
22. Wong K.N., Colson S.D. // J. Mol. Spectr. 1984. V.104, N 1. P. 129 – 151.
23. V.A. Walters, D.L. Snavely, S.D. Colson, K.B. Wiberg, K.N. Wong // J. Phys. Chem. 1986. V.90, N 4. P. 592 – 597.
24. H.D. Stidham, D.P. DiLella // J. Raman Spectr. 1979. V.8, N 3. P. 180 – 184.
25. H. Takahashi, K. Mamola, E.K. Plyler // J. Mol. Spectr. 1966. V.21, N 2. P. 217 – 230.

Моделирование геометрической структуры и колебательных спектров соединений группы v-газов

А.С. Кладиева, М.А.Эрман, М.Д.Элькин

Астраханский государственный университет

Астраханский государственный технический университет

Саратовский государственный университет

На основании неэмпирических квантовых расчетов различных конформеров V-газа и Vx –газа предлагается интерпретация фундаментальных колебательных состояний исследуемых соединений.

Введение

V- и Vx газы – диметиламиноэтилмеркаптоэтиловый эфир фосфоновой кислоты (Рис.1) следует отнести к высокотоксичным фосфорорганическим соединениям, представляющих экологическую угрозу.

Использование спектральных методов для идентификации таких соединений по их структурным формулам напрямую связано с модельными расчетами геометрической и электронной

структуры молекул. Эти задачи решаются в рамках развивающегося научного направления – молекулярного моделирования, составной частью которого являются теоретические методы колебательной спектроскопии.

Предсказательные возможности колебательной спектроскопии опираются на неэмпирические методы оценки параметров адиабатического потенциала, определяющего все физико-химические свойства молекулярных соединений, в том числе положение и интенсивность полос в спектрах молекул.

Установление связи структуры и оптического спектра молекул позволяет идентифицировать отдельные молекулярные фрагменты сложных соединений. Достаточно сослаться на монографии [1-3]. Для фосфорорганических соединений проблема подробно обсуждалась в работе [4]. В публикации [5] описываемые возможности колебательной спектроскопии применены для построения структурно-динамических моделей известных фосфорорганических соединений – зарина, зомана и табуна.

Для таких соединений, как V- и Vx –газы, имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам крайне ограничены [6]. Однако отдельные фрагменты соединений, относящиеся к парафиновым углеводородам, хорошо изучены методами колебательной спектроскопии [1]. Данные по колебательным спектрам фосфор-, серо- и азотосодержащих фрагментов из монографии [1] неполны, однако и они могут быть привлечены к оценке результатов численного эксперимента наряду с экспериментальными данными, приведенными в работе [5].

Наличие большого количества атомов водорода в рассматриваемых соединениях требует оценки влияния ангармонических резонансов при проведении численных расчетов. В современных программных комплексах, например в [7] имеется возможность учета ангармонизма колебаний. Критические замечания в адрес неэмпирического подхода, высказанные в публикации [4], в ряде случаев правомерны, но они погоду не делают и непременно будут учтены разработчиками программного обеспечения. Доказательством тому служит оценка динамики развития данного направления в теоретической колебательной спектроскопии [8].

Расчеты спектров осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Предпочтение отдано неэмпирическому квантовому методу DFT/B3LYP с базами от 6-31G*(**) до 6-311G*(**) [7].

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 серы образует мостик между фрагментами парафиновых углеводородов и фрагментом, центральный атом которого фосфор. Для парафиновых углеводородов частоты фундаментальных колебаний известны [1]. 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.1,2. Характер поведения интенсивности полос в ИК спектрах для одинаковых молекулярных фрагментов парафиновых углеводородов указывает на характеристичность 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, PC, PS. То же самое касается и фрагмента $CH_2-N-(CH_3)_2$.

Оптимизация геометрии исследуемых соединений приводит к следующим значениям длин связей: P-O=1.41 Å(1.48), PO=1.62 Å, PS=2.12 Å, CS=1.86 Å(1.8), CC=1,52 Å(1.54), CN=1.48 Å(1.46) и валентных углов: PSC–102.2°(98,9), OPO–116°, POC–120.2°, $H_3C-N-CH_3$ – 123.2°. В скобках приведены экспериментальные данные из монографии [1]. Остальные валентные углы отличаются от тетраэдрических углов на величину не более чем 4°. При этом выбор базиса расчета на значения длин валентных связей и валентных углов практически не влияет ($\Delta < 0.01$ Å, и 1°)

Фундаментальные частоты колебаний можно условно разделить на три группы. Первая группа интерпретируется как колебания валентных связей и валентных углов парафиновых фрагментов (CH_2 , CH_3). Валентные колебания связей CH попадают в известный диапазон от 3000 см^{-1} и выше. Деформационные колебания – в диапазон $950-1500\text{ см}^{-1}$ [1]. Это полностью согласуется с отнесением для парафиновых фрагментов из монографии [1], поэтому в таблицах 1,2 частоты таких колебаний не включены. Однако в этот диапазон попадают и валентные колебания связей CC и деформационные колебания OCH, SCH, NCH. Оценка частот и интенсивностей данных колебаний в таблицах 1,2 присутствует.

Вторую группу составляют частоты фундаментальных колебаний фрагмента SPOO, отвечающего за токсичные свойства соединений, а также фрагмента NC₃. Диапазон этих колебаний лежит ниже 800 см⁻¹. Выбор базиса может привести к незначительному сдвигу предвычисленных частот фундаментальных колебаний ~ 20 см⁻¹, однако существенно изменяются интенсивности соответствующих полос. При наличии эксперимента по интенсивностям полос можно сделать вывод о распределении электронной плотности на атомах указанных фрагментов, а также возможности их использования при идентификации соединений.

Третью группу составляют частоты крутильных колебаний парафиновых фрагментов вокруг связей CX (X=C, S, P) этих фрагментов. Такие колебания лежат в области ниже 250 см⁻¹, что согласуется с аналогичными данными из монографии [1]. Их воспроизведение неэмпирическими квантовыми расчетами позволяет сделать вывод о взаимном расположении отдельных фрагментов относительно друг друга. Общая закономерность сводится к тому, что частоты крутильных колебаний воспроизводятся при условии транс расположения соседних фрагментов CH₃ CCH₂. В этот же диапазон попадают и деформационные колебания валентных углов, содержащих атомы фосфора, серы и азота. Интенсивность полос в данном частотном диапазоне низка.

Выводы

1. Полученные результаты численного эксперимента по расчету электронной структуры молекул V- и Vx газов в совокупности с результатами, приведенными в работе [5], указывают на достоверность предсказательных расчетов конформаций и колебательных состояний фосфорорганических соединений.
2. Наличие большого количества атомов водорода требует проведения неэмпирических расчетов параметров адиабатического потенциала 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. Изменение длин валентных связей и значений валентных углов для парафинового фрагмента находится в границах, приведенных в монографии [1] для парафиновых углеводородов, и не сказывается на положении полос валентных и деформационных колебаний алкильных групп.

Литература

1. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 550 с.
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. Б.Ф. Мясоедов, Л.А. Грибов, А.И. Павлючко Фрагментарные методы расчета ИК спектров фосфорорганических соединений // Журнал структурной химии. 2006. Т.47. №1. С.449-456.
5. П.М.Элькин, В.Ф.Пулин, А.С.Кладиева Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений //Вестник СГТУ, 2007, №2(25), Выпуск_2,С.176-181.
6. Organisation for the prohibition of chemical weapons. Cert. No DB/007 (2001)
7. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Caussian 03, Revision B.03; Gaussian. Inc.,Pittsburg PA (2003)

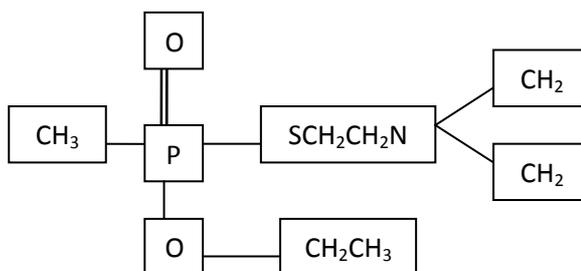


Рис. 1. Структура молекулы V-газа (X=H) и Vx газа (X-CH(CH₃)₂)

Таблица 1

Интерпретация фундаментальных колебательных состояний β - диметиламиноэтилмеркартоэтиловый эфир фосфоновой кислоты 1.V- газы

Форма Колеб.	Минимум				Максимум			
	$\nu_{\text{гар}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{гар}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
β_{nch}	1458	1413	1.71	7.04	1486	1440	7.97	12.1
β_{nch}	1323	1283	15.6	0.31	1339	1299	27.2	0.73
β_{sch}	1307	1269	1.10	3.94	1320	1281	14.08	11.2
β_{och}	1303	1264	2.58	0.80	1316	1277	13.9	7.14
$Q_{\text{p=O}}$	1240	1204	25.8	6.65	1262	1225	184	9.43
β_{sch}	1223	1187	4.18	4.36	1243	1207	109	6.63
β_{och}	1177	1143	2.21	1.06	1194	1159	9.28	3.09
β_{nch}	1175	1142	1.13	0.94	1192	1158	8.28	2.83
β_{sch}	1163	1130	7.85	1.83	1179	1145	15.10	2.67
β_{nch}	1119	1088	7.56	4.23	1134	1102	11.48	7.58
Q_{cc}	1117	1086	8.96	2.60	1132	1100	12.46	5.52
Q_{nc}	1072	1042	8.89	3.33	1085	1055	22.62	4.89
Q_{cn}	1069	1039	34.7	2.61	1081	1051	53.48	4.15
Q_{oc}	1042	1014	241	3.10	1065	1036	293	7.06
Q_{cc}	1009	982	6.01	4.80	1022	994	11.2	6.84
β_{sch}	891	868	1.05	4.30	901	877	34.7	5.58
Q_{po}	762	743	16.6	1.98	771	752	85.1	6.01
Q_{pc}	712	695	55.2	12.9	736	718	81.7	14.6
Q_{cs}	633	618	1.61	9.12	646	631	9.18	11.7
Q_{sp}	514	502	92.6	5.94	552	539	127	7.54
β_{cnc}	493	482	5.42	0.49	504	492	26.4	2.96
β_{poc}	437	427	0.19	0.21	449	439	28.9	7.35
β_{enc}	425	416	0.22	0.23	444	434	35.4	9.52
α_{cnc}	395	386	0.93	0.22	405	396	3.81	1.76
β_{occ}	376	367	0.82	1.08	383	375	11.1	4.12
$\beta_{\text{sp=O}}$	338	330	4.25	3.28	355	347	10.3	8.70
$\beta_{\text{O=pc}}$	287	281	1.23	0.96	314	307	6.98	2.89
β_{opc}	275	269	1.37	0.09	289	283	4.18	2.00
β_{sc}	262	257	1.74	0.47	272	266	4.15	1.27
β_{spc}	223	219	1.34	0.64	232	227	7.13	2.31
β_{spo}	200	196	0.13	0.57	212	208	1.29	1.63
β_{poc}	135	133	2.23	0.61	145	142	8.09	2.05
β_{csp}	126	124	0.14	0.62	135	132	5.08	1.46

Таблица 1. Продолжение
2. Vx газы

Форма Колеб.	Минимум				Максимум			
	угар	ванг	ИК	КР	угар	ванг	ИК	КР
βnch	1447	1402	12.0	12.7	1466	1421	17.9	18.9
βnch	1428	1384	1.72	4.34	1448	1403	9.31	9.49
βoch	1308	1269	0.19	9.08	1320	1281	0.88	12.5
βsch	1289	1251	6.13	2.34	1301	1263	17.3	3.43
Qp=о	1252	1215	96.87	2.87	1272	1235	183.6	10.6
βsc1h	1224	1189	11.21	2.59	1241	1205	155.1	6.87
Qnc	1195	1161	5.32	1.07	1227	1192	50.8	1.54
βoch	1179	1145	2.12	1.17	1193	1158	4.59	1.75
βoch	1172	1139	8.75	0.55	1190	1156	14.37	0.98
βsch	1147	1114	14.9	0.99	1172	1138	47.47	1.61
Qcc	1136	1104	13.10	1.96	1143	1111	24.89	5.22
βocc	1131	1100	0.84	1.02	1137	1105	37.48	1.77
Qcc	1121	1090	7.45	5.20	1135	1103	16.55	6.11
Qcn	1103	1072	5.06	0.87	1109	1078	55.2	3.74
Qoc	1049	1020	17.2	2.18	1081	1051	175.7	2.81
Qcc	1047	1018	10.30	3.33	1076	1046	197.1	4.89
Qcc1	987	960	8.73	1.76	1069	1040	227.3	6.44
βccn	950	925	3.99	3.20	1000	973	92.01	8.76
βo=pc	938	913	0.84	2.33	942	917	5.29	9.97
βsc1h	866	843	2.07	1.31	909	886	3.23	9.06
Qcc	849	827	1.51	2.21	863	840	12.80	6.49
Qcc	825	804	0.23	0.23	840	819	1.13	3.84
Qpo	760	741	38.1	5.15	778	758	78.24	8.93
Qpc	730	712	12.2	9.77	739	721	110.4	18.7
Qnc	671	655	11.9	10.2	727	709	72.7	20.3
Qcs	642	627	6.61	2.63	687	670	17.2	9.34
αcnc	578	564	3.73	6.94	598	583	5.47	8.08
Qsp	517	505	27.9	4.32	547	534	111.1	5.28
βncc	494	483	7.32	0.91	515	504	112.7	6.47
βenc	462	451	0.07	0.69	465	455	2.42	1.27
βroc	433	423	21.9	0.79	451	441	38.6	8.93
βccn	419	410	2.01	0.65	438	428	22.5	10.0
βncc	382	373	1.34	0.19	400	391	8.09	5.05
βocc	373	365	0.48	0.99	383	374	9.00	1.71
αccc	356	348	0.52	1.51	363	356	1.60	3.14
βncc	343	336	0.57	0.45	358	350	7.04	3.68
βsp=о	325	318	0.48	0.36	336	328	7.63	11.4
βncc	313	307	0.04	0.44	323	316	0.45	1.31
βncc2	307	300	0.14	0.20	317	310	0.73	1.09
βncc	286	280	0.18	0.15	303	297	1.54	1.79
βo=pc	275	269	3.28	0.66	289	283	7.43	1.69
βopc	268	263	0.46	0.41	274	268	3.57	3.08
βsp=о	211	206	0.41	0.27	223	218	0.90	1.20
βspc	178	175	0.54	0.34	190	186	2.90	1.93
αcnc	146	143	1.42	0.30	171	167	5.83	1.39
βroc	122	120	1.29	0.40	141	138	7.88	1.16
βesp	114	112	0.80	0.37	117	114	3.24	0.93

Моделирование колебательных спектров 1,4-циклогексана и его кислородозамещенных аналогов

Л.М.Элькин, А.П. Смирнов, И.И.Гордеев
Саратовский государственный технический университет
Астраханский государственный университет

В ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний выполнен расчет параметров адиабатического потенциала 1,4-циклогексадиен, 4Н-пурана, диоксина. Построены структурно-динамические модели соединений.

Введение

Рассматриваемые в данном сообщении молекулы (1,4-циклогексадиен, 4Н-пуран, 1,4-диоксин) являются базовыми циклическими фрагментами целого ряда соединений, являющихся спутниками различных промышленных производств и представляющих опасность экологического загрязнения окружающей среды. При использовании методов оптической физики в экологическом мониторинге необходимо установить те диапазоны оптического спектра, полосы которых можно использовать для идентификации сложных соединений, состоящих из изученных как экспериментально, так и теоретически простых фрагментов.

Интерес к рассматриваемым соединениям можно проследить, к примеру, по публикациям [1,2]. Тем не менее, вопрос об интерпретации фундаментальных колебательных состояниях не закрыт. Экспериментальное отнесение для ряда полос отличается от полос, рассчитанных неэмпирическими квантовыми методами [2] на величины $\sim 150 \text{ см}^{-1}$. Не очевиден выбор квантового метода расчета параметров адиабатического потенциала, базиса этого метода, не учитывалось влияние ангармонических резонансов.

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей 1,4-циклогексадиена, 4Н-пурана, 1,4-диоксина в рамках ангармонического приближения теории молекулярных колебаний, выяснение возможностей метода функционала плотности DFT/b3LYP с различными базисными наборами в предсказательных расчетах колебательных состояний сложных молекулярных соединений, содержащих исследуемые молекулы в качестве фрагментов.

Анализ результатов численного эксперимента

Структурная модель 1,4 циклогексадиена $\text{C}_4\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$ получится заменой атомов углерода в пара положениях фрагментом CH_2 . Гибридизация атома углерода меняется с SP_2 на SP_3 . Замена атома углерода кольца на атом кислорода в пароположении относительно фрагмента CH_2 приводит к структурной модели 4Н-пурана ($\text{C}_4\text{H}_4\text{OCH}_2$). Заменой двух фрагментов CH_2 на атом кислорода получим структурную модель диоксина ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$). Молекула 4Н-пурана обладает симметрией C_{2h} , симметрия остальных D_{2h} . Для последних имеет место правило альтернативного проявления интенсивностей в спектрах ИК и КР, не проявляются в спектрах колебания типа Au.

Оптимизация геометрии молекул приводит к следующим результатам для 1,4-циклогексадиене: длина связи $\text{C}_1\text{C}_2 = 1.51 \text{ \AA}$, $\text{C}_2\text{C}_3 = 1.33 \text{ \AA}$, $\text{CH} = 1.09 \text{ \AA}$; величины углов: $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3 = 123.6^\circ$, $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5 = 112.9^\circ$, $\text{C}_1\text{C}_2\text{H} = 116.7^\circ$. Для фрагмента CH_2 : $\text{CH} = 1.1 \text{ \AA}$, $\text{HCH} = 104.3^\circ$, $\text{SCH} = 109.9^\circ$.

В 4Н-пуране: $\text{C}_1\text{C}_2 = 1.51 \text{ \AA}$, $\text{C}_2\text{C}_3 = 1.38 \text{ \AA}$; $\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6 = 109.1^\circ$, $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3 = 123.6^\circ$, $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5 = 112.9^\circ$, $\text{C}_1\text{C}_2\text{H} = 119.3^\circ$, $\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4 = 124.9^\circ$, $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5 = 115.7^\circ$. Для фрагмента CH_2 : $\text{CH} = 1.09 \text{ \AA}$, $\text{HCH} = 104.9^\circ$, $\text{SCH} = 109.1^\circ$.

Для 1,4-диоксина: $\text{C}_1\text{C}_2 = 1.39 \text{ \AA}$, $\text{C}_2\text{C}_3 = 1.33 \text{ \AA}$, $\text{CH} = 1.09 \text{ \AA}$; $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3 = 124.^\circ$, $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5 = 112^\circ$, $\text{C}_1\text{C}_2\text{H} = 112.1^\circ$.

Смена базиса расчета от 6-31 G(*) до 6-311 G(**) приводит к изменению значений в третьем знаке мантииссы.

Такие изменения в геометрии при переходе от соединения к соединению сказываются на кинематической части модельного гамильтониана [3] незначительно. Смещение колебательных уровней на порядок меньше чем смещение, вызванное ангармонизмом колебаний.

Таким образом, смещение колебательных состояний обусловлено изменением силовых постоянных шестичленного кольца при замене в нем атома углерода (C_1 и C_4) на атом кислорода.

Колебания фрагмента CH_2 следует считать характеристичными, а их положение в частотном диапазоне совпадает с таковым для нефтяных углеводородов [4].

Смена базиса расчета от 6-31 G(*) до 6-311 G(**) приводит к изменению значений геометрических параметров в третьем знаке мантиссы. Положение фундаментальных полос и их интенсивности заметно зависят от выбора базиса расчета, что и продемонстрировано в таблицах 1-3. Однако качественный характер интенсивностей полос сохраняется.

Как видно из приведенных таблиц, учет ангармонизма колебаний приводит к лучшему согласию экспериментальных и рассчитанных значений частот колебаний. Для подавляющей части частот экспериментальные значения попадают в интервал рассчитанных значений при решении задачи в ангармоническом приближении. В гармоническом приближении приведенные результаты численного эксперимента согласуются с таковыми из работ [1,2]. Однако следует учесть, что интерпретация спектра в работах [1,2] осуществлялась на основании теоретического анализа колебательных состояний в гармоническом приближении в рамках методов HF, MP2, DFT. Поэтому отнесение по форме, предложенное нами в табл.1-3 для колебаний фрагмента CH₂, отличается от предложенного в работах [1,2]. Для деформационных колебаний связей СН в области 1200-1400 см⁻¹ согласия с экспериментом можно считать лишь качественным. Особенно это касается 1,4-диоксина. Однако речь идет о слабых по интенсивности полосах в спектрах ИК и КР. Исключение составляет полоса ~ 1300 см⁻¹ типа симметрии B_{2U} 1,4-диоксина. Как и в работах [1,2] расхождение с экспериментальной полосой достигает 80 см⁻¹.

Авторы работ [1,2] не приводят полный экспериментальный спектр, нет и оценки интенсивностей тех полос, которые они, согласно квантовым расчетам интерпретировали как фундаментальные.

При этом эксперимент для КР спектров осуществлялся для жидкого состояния. В тоже время расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются в диапазоне ниже 900 см⁻¹. Влияние ангармонизма колебаний здесь, как и следовало ожидать, несущественно (~10-20 см⁻¹)

Выводы

1. Учет ангармонизма колебаний позволят довести численный эксперимент до такого уровня согласия с экспериментальными данными, что делает приемлемыми предсказательные расчеты параметров адиабатического потенциала.
2. Учет резонансных эффектов Ферми и Дарлинг –Деннисона не приводит к лучшему согласию с экспериментом. Это можно достигнуть решением ангармонической механической задачи во втором порядке теории возмущения.
3. Согласно результатам проведенного численного моделирования гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала предпочтение следует отдать базису 6-311 G*(**).

Литература

1. J.Choo, K.Lee, J.Laane Infrared and Raman spectra and molecular mechanics calculations of 4H-pyran and related molecules // Journal of Molecular Structure, 1996, V. 376, P. 255-259.
2. S.Moon, Y. Kwon, J. Choo Vibrational spectra and conformation of 1,4-cyclohexadiene and oxygen analogues: ab initio and density functional calculation // Journal of Molecular Structure, 1998, V. 470, P. 265-275.
3. Л.М. Сverdlov, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул. М: Наука, 1970. 559 с.
4. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: СГТУ. 2002, 548 с.

Таблица 1
Интерпретация фундаментальных колебаний 1,4-Циклогексана

Тип симмет	Форма колеб	ν _{эксп} [1,2]	Минимум			Максимум		
			ν _h	ν _{anh}	ИК/КР	ν _h	ν _{anh}	ИК/КР
AG	q _{CH}	3032	3156	3014	335	3176	3032	377
AG	q _{CH2}	2822	2975	2737	400	2989	2925	456
AG	Q,β	1680	1751	1701	17.92	1772	1721	22.2
AG	β _{CH2}	1426	1470	1432	68.84	1501	1462	84.2
AG	β _{CH}	1159	1223	1208	11.04	1238	1220	37.4
AG	Q,β	854	857	845	14.06	864	852	15.67
AG	γ	530	543	535	2.60	545	537	2.71
B1G	q _{CH}	3019	3131	2881	144	3152	2957	161
B1G	β _{CH}	1372	1403	1364	6.26	1419	1380	13.00
B1G	Q,β	1358	1367	1334	2.16	1380	1347	3.13
B1G	β _{CH2}	-	1044	1026	3.38	1053	1036	6.83
B1G	γ	574	579	574	1.47	581	576	1.67
B1U	q _{CH2}	2875	2979	2821	56.9	2997	2837	65.3
B1U	β _{CH2}	956	987	970	17.8	1003	984	26.8
B1U	ρ _{CH}	622	631	626	50.6	636	629	72.5
B1U	χ _{CC}	108	116	124	0.80	126	130	0.92
B2G	q _{CH2}	2877	2980	2822	269	2998	2838	273
B2G	β _{CH2}	-	1015	996	1.68	1021	1001	4.59
B2G	ρ _{CH}	985	967	946	0.73	978	956	1.77
B2G	χ _{CC}	403	405	403	3.14	406	405	3.78
B2U	q _{CH}	3130	3153	3010	81.7	3174	3031	98.9
B2U	Q,β	1639	1705	1663	5.85	1727	1685	6.31
B2U	Q,β	-	1382	1346	0.13	1402	1364	0.25
B2U	β _{CH}	1193	1181	1165	0.00	1190	1176	0.07
B2U	β _{CH2}	956	946	930	0.01	954	938	0.21
B3G	β _{CH2}	-	1223	1194	10.0	1233	1205	38.3
B3G	ρ _{CH}	706	718	716	13.48	724	718	26.22
B3U	q _{CH}	3019	3131	2986	18.9	3152	3030	28.1
B3U	q _{CH2}	2825	2977	2732	98.4	2990	2922	110
B3U	β _{CH2}	1430	1473	1434	2.47	1504	1464	7.03
B3U	β _{CH}	1405	1438	1403	0.00	1456	1422	0.20
B3U	Q,β	956	973	953	0.30	977	956	0.55
B3U	Q,β	887	891	873	9.08	900	883	12.2

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, Интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР в Å⁴/а.е.м.

Таблица 2
Интерпретация фундаментальных колебаний 4Н-пурана

Тип Сим.	Форма Колеб.	vexp [1,2]	Минимум				Максимум			
			vh	vanh	ИК	КР	vh	vanh	ИК	КР
A1	q _{CH}	3078	3218	3097	2.36	207	3243	3129	4.32	232
A1	q _{CH}	-	3178	2990	1.90	87.9	3200	3027	3.80	99.3
A1	q _{CH2}	2852	2971	2768	71.1	188	2987	2815	78.1	215.8
A1	Q,β	1694	1752	1703	49.8	16.8	1772	1720	53.1	20.8
A1	β _{CH2}	1455	1499	1456	0.07	30.4	1529	1490	1.16	36.1
A1	β _{CH}	-	1436	1405	0.03	1.42	1456	1425	0.30	1.78
A1	β _{CH}	1213	1241	1222	2.93	19.9	1253	1234	3.05	23.5
A1	Q,β	1008	1030	1017	1.71	4.37	1035	1020	1.89	5.91
A1	Q,β	880	922	905	54.5	1.51	929	912	63.3	2.02
A1	γ	729	888	873	2.17	15.6	895	881	3.04	16.8
A1	γ	523	534	528	0.96	1.54	536	529	1.01	1.69
A2	β _{CH2}	1184	1218	1188	0.00	5.77	1232	1201	0.00	8.00
A2	ρ	-	947	926	0.00	0.43	958	934	0.00	0.64
A2	ρ	-	762	747	0.00	6.95	770	757	0.00	15.8
A2	χ	450	413	407	0.00	0.13	418	412	0.00	0.36
B1	q _{CH2}	2920	2971	2813	37.10	129	2990	2830	42.1	134
B1	ρ	977	1011	983	11.1	0.48	1021	991	14.1	0.89
B1	ρ	929	940	920	1.14	0.18	950	928	3.05	1.52
B1	β _{CH2}	729	742	730	33.6	0.54	747	738	51.2	0.62
B1	χ	481	497	490	32.7	4.42	503	495	40.8	5.22
B1	χ	118	129	123	1.68	0.01	136	132	2.03	0.06
B2	q _{CH}	3076	3214	3089	29.8	49.5	3239	3110	38.4	53.7
B2	q _{CH}	3046	3178	3065	9.09	80.3	3200	3104	12.8	88.8
B2	Q,β	1634	1692	1656	43.1	0.10	1715	1673	45.2	0.15
B2	β _{CH}	-	1392	1358	0.22	1.85	1410	1375	1.46	3.71
B2	β _{CH}	-	1359	1331	1.22	0.21	1373	1344	3.18	0.33
B2	β _{CH2}	1262	1282	1251	108	1.00	1299	1268	113	1.10
B2	Q,β	1073	1085	1064	75.6	1.89	1099	1079	89.4	3.72
B2	Q,β	-	968	952	3.03	0.41	977	961	3.48	0.81
B2	γ	638	650	643	0.36	3.51	652	645	0.50	3.65

Таблица 3
Интерпретация фундаментальных колебаний 1,4-диоксина

Тип сим.	Форма колеб.	νэксп [1,2]	Минимум			Максимум		
			vh	vanh	ИК/КР	vh	vanh	ИК/КР
AG	q _{CH}	3121	3254	3127	257	3280	3144	272
AG	Q	1686	1768	1685	10.1	1789	1747	14.3
AG	β	1211	1241	1221	20.5	1253	1232	24.2
AG	Q	938	930	917	24.3	941	926	24.8
AG	γ	542	526	519	0.67	526	520	0.78
B1G	ρ	748	750	746	0.00	758	750	11.6
B1U	q _{CH}	3121	3235	3141	0.00	3260	3174	0.52
B1U	β	1395	1422	1392	3.90	1443	1410	4.80
B1U	β	990	1074	1054	2.99	1079	1058	3.53
B1U	γ	901	906	890	123	911	895	135
B2G	ρ	857	869	851	0.29	881	866	2.29
B2G	χ	516	544	538	7.70	559	550	7.97
B2U	q _{CH}	3130	3252	3125	17.0	3277	3142	25.4
B2U	Q	1640	1707	1657	107	1733	1673	114
B2U	β	1201	1309	1283	116	1322	1295	132
B2U	γ	1011	1028	1013	101	1043	1025	107
B3G	q _{CH}	3221	3231	3124	122	3257	3145	124
B3G	β	1312	1332	1311	1.11	1349	1324	1.73
B3G	β	1078	1041	1012	3.68	1067	1035	5.25
B3G	γ	697	704	697	5.02	705	699	5.35
B3U	ρ	739	749	746	62.9	757	749	90.8
B3U	χ	124	87	95	21.7	89	96	23.8

Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты

О.Н. Гречухина, Т.А.Шальнова, Р.М. Элькин
Астраханский государственный университет

На основании неэмпирических квантовых расчетов электронной структуры соединений, содержащих карбоксильные фрагменты, выяснен механизм межмолекулярного взаимодействия димеров этих соединений.

Введение

Соединения, содержащие карбоксильный (X-COОН) фрагмент, за счет водородных связей легко образуют димеры. Примером тому муравьиная (X=H) и уксусная кислоты (X=CH₃), колебательные спектры которых подробно представлены в монографии [1], иллюстрируют спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия при образовании димеров (Рис.1).

Надежность предлагаемой системы гармонических силовых постоянных даже для муравьиной кислоты [1] не раз подвергалась сомнению при появлении дополнительных экспериментальных данных по колебательным спектрам изотопозамещенных аналогов. Таких данных в периодической литературе приведено для более 30-ти изотопозамещенных муравьиной кислоты [2]. При этом определение указанных полей осуществлено путем решения обратных механических задач, неоднозначность в решении которых зависит как от выбора исходного гармонического поля, так и от метода решения обратных задач [3]. Найденная на этом пути эффективная (усредненная) система гармонических силовых постоянных не позволяет оценить влияние ангармонических эффектов в каждом изотопическом соединении.

Такая же ситуация имеет место и для уксусной кислоты, которую можно рассматривать, как замещение метильной группой CH₃ атома водорода связи СН (Рис.1). При этом возникает вопрос о

конформации метильной группы относительно карбоксильного фрагмента (барьер внутреннего вращения).

Выбор системы силовых полей можно обосновать результатами неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала. Более того, такие расчеты позволяют выяснить влияние ангармонических резонансных эффектов, что нереально в рамках классического подхода к построению структурно-динамических моделей сложных молекулярных систем. Такие расчеты для мономеров и димеров муравьиной и уксусной кислоты представлены в работе [4].

В данной работе рассматривается следующий представитель класса карбоновых кислот, – дикарбоксильная кислота (malonic acid– $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$), содержащий две карбоксильные группы. В кристаллическом состоянии три мономера дикарбоксильной кислоты образуют триклинную систему [5]. Выяснение механизма межмолекулярного взаимодействия в такой системе, анализ наличия различных конформеров, связанных с взаимным расположением плоскостей карбоксильных фрагментов относительно углеродного мостика ССС центрального мономера на основе неэмпирических квантовых расчетов являются предметом данного исследования. Решение задачи осуществлено в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

Анализ конформационных моделей

Предварительный этап состоял в теоретическом анализе колебательных состояний мономера дикарбоксильной кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$. Исследование проведено для плоских конформера типа симметрии C_{2v} , а также для конформеров, полученных поворотом плоскости карбоксильной группы относительно мостика ССС на углы $\pi/2$. В качестве неэмпирического квантового метода расчета параметров адиабатического потенциала выбран метод функционала плотности DFT/ B3LYP с базисными наборами от 6-31G(d), 6-до 6-311G(d,p).

Поскольку в нашем распоряжении нет экспериментальных данных по геометрии мономера дикарбоксильной кислоты, то ориентиром служили расчетные и экспериментальные данные для муравьиной и уксусной кислоты [1-4]. Геометрические параметры карбоксильной группы от соединения к соединению существенно не меняются и не зависят от конформации молекул и выбранного базиса. Отличие в длинах валентных связей карбоксильного фрагмента связей не превышает 0.01 \AA , валентных углов 1.5° . От выбора конформационной модели заметно зависят значения углов ССС и ОСС для мономера дикарбоксильной кислоты. При этом минимум адиабатического потенциала для неплоских конформеров достигается при значении угла между плоскостью мостика ССС и плоскостью карбоксильной группы для угла $52.4\text{-}52.6^\circ$.

При образовании димеров изменения длин валентных связей не превышают 0.04 \AA , а валентных углов 2.5° по отношению к мономерам. Исключение составляет угол СОН центрального фрагмента, значение которого увеличивается до 110.2° , что следует связать с образованием водородной связи. Длины водородных связей лежат в пределах $1.67\text{-}1.69 \text{ \AA}$, что совпадает с экспериментальной оценкой, данной в работе [5], углы, образованные ими $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$ и $\text{OH}\dots\text{O}$ в диапазоне $124.7\text{-}125.6^\circ$, $179.7\text{-}180^\circ$.

Результаты анализа колебательных состояний димеров муравьиной и уксусной кислоты представлены в табл.1,2. В таблице 3 для дикарбоксильной кислоты приведены лишь результаты численного эксперимента для колебаний связей ОН, участвующих в образовании водородных связей. Численный эксперимент был проведен для различных конформационных моделей, отличающихся друг от друга взаимным расположением плоскостей карбоксильных фрагментов центрального мономера. Как следует из табл.3, смещение колебательных состояний не превышает 30 см^{-1} . Следовательно, выбор базиса для неэмпирического квантового расчета существенной роли не играет. Естественно изменяются расчетные значения интенсивностей полос, но качественная картина их поведения сохраняется. Остальные полосы, интерпретированные как колебания карбоксильного фрагмента по частоте близки к соответствующим полосам мономеров и димеров муравьиной и уксусной кислот. Сохраняется и качественная оценка интенсивностей к ИК и КР спектрах.

Выводы

1. В мономерах муравьиной и уксусной кислот учет ангармонизма колебаний приводит к существенно лучшему согласию эксперимента с расчетными данными. Предлагаемое нами на основании квантовых расчетов отнесение фундаментальных частот колебаний полностью согласуется с таковыми в работе [2] для муравьиной кислоты и ее димера. Для уксусной кислоты его следует пересмотреть для деформационных колебаний валентных углов γ_{OSO} и $\gamma_{\text{ССO}}$. Основным нашим аргументом является общая тенденция уменьшения частот

подобных колебаний при замещении атома водорода на более тяжелый по массе заместитель. В данном случае на метильную группу. Резко увеличивается по частоте неплоские колебания связей ОН карбоксильного фрагмента. Заметно изменяется и интенсивность полос.

2. Образование димера приводит к общей закономерности для частоты колебания связи ОН. Она уменьшается на величину $\sim 470 \text{ см}^{-1}$, что является характерным для водородных связей в карбонильных фрагментах [2]. Проведенные квантовые расчеты снимают дискуссию, изложенную в монографии [2] относительно фундаментальных частот колебаний связей СН метильной группы в димере уксусной кислоты. Тенденция к увеличению ряда частот фундаментальных колебаний карбонильного остова, подробно рассмотренная в монографии [2], полностью подтверждается проведенными квантовыми расчетами. Это дополнительный аргумент в пользу привлечения таких расчетов к построению структурно-динамических моделей в димерах с водородной связью.
3. Как и следовало ожидать, ангармонизму в большей степени подвержены валентные и деформационные колебания связей СН. При этом учет лишь парных ангармонических резонансов Ферми и Дарлинга – Деннисона (ν_f) положение не выправляют. Однако второго порядка адиабатической теории возмущения вполне достаточно для удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных значений молекулярных параметров структурно-динамических моделей исследуемых мономеров и димеров.
4. Следует критически относиться к расчетным данным по ангармоническим постоянным для низкочастотных колебаний. В первую очередь это касается водородных связей. Причина, наш взгляд, в параметрах метода численного дифференцирования, используемого в алгоритма продукта [72].
5. Частоты колебаний, интерпретирующих водородные связи, лежат в низкочастотной области. Эксперимент для этой области, приведенный в монографии [2], крайне ограничен. Поэтому реальными данными могут служить прямые квантовые расчеты. Приведенные в таблицах данные по частотам колебаний по порядку величины согласуются с предложенным для них отнесением в монографии [2].

Таким образом, методы функционала плотности позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрических параметров и частот фундаментальных колебаний карбонильных фрагментов в сложных молекулярных соединениях, а решение задачи в ангармоническом приближении избавляет от процедуры масштабирования параметров адиабатического потенциала и позволяет анализировать обертоновые состояния молекул.

Литература

1. Л.М. Бабков, Г.А. Пучковская, С.П. Макаренко, Т.А. Гаврилко Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. Киев: Наукова Думка, 1989, 159 с.
2. Л.М.Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 550 с.
3. P.Tarakeshwar, S. Manogaran Conformations and vibration of dicarboxylic acids. An ab initio study // Journal of Molecular Structure, 1996. V.362. P.77-99.
4. К.В.Березин Кванто-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул: дис... докт.физ.-мат.наук. Саратов, 2004.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel Gaussian 03. Revision B.03. et al. 2003. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
6. П.М.Элькин Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах: дисс. канд.физ.-мат.наук. Саратов, 2005
7. C.V.Berney, R.I.Redington, K.C.Lin Infrared spectra of Vfnrix-Isolated Acetic Acid Monomers //Journal of Chemical Phesics. 1970. V.53. N 5. p.1713-1721.
8. K Fukushima, B.J.Zwolinski Normal-Coordinate Treatment of Acid Monomer and Dimer. // Journal of Chemical Physics, 1969, V.50, № 2, p.737-749.
9. D. Bougeard, J. Villepin, A.Novak Vibrational spectra and dynamics of crystalline malonic acid at room temperature // Spectrochim. Acta, 1988, V.44A, №12, 1281-1286.
10. H.Hollenstein, R.W. Schar, N. Schwizgebel A transferable valence force field for polyatomic molecules. A sheme for glycolic acid and methyl glycolate // Spectrochimica Acta, 1983, V.29A, N3, P. 193-213.

Таблица 1
Интерпретация колебательного спектра димера муравьиной кислоты

Форма колеб.	Тип сим.	V _{exp} [2]	Минимумы			Тип сим.	V _{exp} [2]	Максимумы		
			v _h	v _{anh}	KP			v _h	v _{anh}	ИК
q _{OH}	AG	-	3113	2912	6.80	BU	3110	3218	2853	1899
q _{CH}	AG	-	3101	2589	563	BU	2957	3098	2876	522.4
q _{CO}	AG	1672	1744	1677	14.9	BU	1754	1814	1766	726
β _{осн}	AG		1488	1455	13.6	BU	1450	1457	1416	0.05
β _{сон}	AG	1395	1424	1389	9.87	BU	1365	1417	1386	55.95
q _{со}	AG	1204	1271	1261	7.05	BU	1218	1271	1261	325.5
γ _{осо}	AG	676	685	686	7.34	BU	697	717	725	46.1
ρ _{CH}	BG	1057	1075	1057	6.30	AU	1050	1098	1077	55.3
ρ _{OH}	BG	917	954	952	0.63	AU	919	976	973	209

Таблица 2
Интерпретация колебательного спектра димера уксусной кислоты

Форма колеб.	Тип сим.	V _{exp} [8]	Минимумы			Тип сим.	V _{exp} [8]	Максимумы		
			v _h	v _{anh}	KP			v _h	v _{anh}	ИК
q _{OH}	Ag	2935	3074	2952	156	Bu		3188	2998	50.3
q _{C=O}	Ag	1683	1750	1675	13.2	Bu	1739	1800	1743	728
α _{CH3}	Ag		1517	1464	16.6	Bu	1424	1500	1445	67.7
α _{CH3}	Ag		1505	1444	9.67	Bu		1492	1430	38.1
α _{CH3}	Ag		1505	1443	22.6	Bu		1481	1430	157
β _{сон}	Ag	1359	1421	1374	14.5	Bu	1371	1414	1370	20.1
q _{со}	Ag		1334	1315	1.54	Bu	1294	1344	1326	375
β _{ссн}	Ag		1082	1050	1.20	Bu		1083	1051	15.2
β _{ссн}	Ag		1040	1009	4.16	Bu	1014	1043	1014	28.8
ρ _{OH}	Ag		941	982	0.28	Bu		983	1022	221
Q _{CC}	Ag	898	907	895	16.9	Bu	895	911	902	6.95
γ _{осо}	Ag	623	627	619	7.20	Bu	635	634	629	43.7
ρ _{CC}	Ag		603	596	2.51	Bu		593	587	0.41
γ _{cco}	Ag	454	440	438	1.22	Bu	478	484	487	46.2

Таблица 3
Частоты колебаний связей ОН тримера дикарбоксильной кислоты

Форма колеб	v _{экс} [9]	Минимумы				Максимумы			
		v _h	v _m	ИК	KP	v _h	v _m	ИК	KP
q _{OH}	2990	3672	3491	57,7	121	3688	3506	98,70	254
q _{OH...O}		3205	3059	1041	0,67	3224	3077	1771	9,41
q _{OH...O}		3085	2948	0,03	576	3105	2966	138,2	1034
q _{OH}		3672	3491	0,45	2,67	3688	3506	58,31	112
q _{OH...O}		3175	3031	4794	0,10	3193	3048	6090	12,73
q _{OH...O}	935	3082	2945	0,30	251	3102	2964	38,4	568
ρ _{OH...O}		938	913	0,00	0,00	989	962	2,30	1,80
ρ _{OH...O}		933	908	0,00	0,01	946	921	3,58	3,57
ρ _{OH...O}		983	956	92,54	0,01	992	966	385	0,30
ρ _{OH}		939	914	2,69	0,15	976	949	131	0,41

Структурно динамические модели и колебательные спектры 5-азоурацила и 6-азоурацила

П.М.Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н.Гречухина, И.И. Гордеев
Саратовский государственный технический университет
Астраханский государственный университет

На основании неэмпирических квантовых расчетов предложены структурно-динамические модели азоурацилов. Дана оценка механизма межмолекулярного взаимодействия димеров 5-азоурацила и 6-азоурацила.

Введение

Колебательная спектроскопия – эффективный метод изучения механизма межмолекулярного взаимодействия, что наглядно продемонстрировано в монографии [1] на примере димеров муравьиной и уксусной кислот.

Теоретической основой исследования являлся подход, основанный на решении обратных колебательных задач, достоинство и недостатки которого подробно исследованы в диссертации [2].

Неэмпирические квантовые расчеты колебательных состояний димеров муравьиной и уксусной кислот, проведенные в работе [3], показали, что механизм межмолекулярного взаимодействия в указанных соединениях определяется водородной связью между концевыми атомами кислорода и водорода мономеров, а для идентификации соединений по их колебательным спектрам следует учитывать ангармонизм колебаний.

По указанной схеме в работе [4] осуществлен анализ колебательных состояний таутомерных форм димеров пурина. Полученные результаты указывают на работоспособность предложенной методики анализа межмолекулярного взаимодействия. В соответствии с экспериментальными данными механизм взаимодействия между атомом азота сопряженного и атомом водорода пятичленного цикла следует отнести к типу водородной связи. Квантовые расчеты этот механизм подтверждают.

В данной работе исследования касаются шестичленныхциклических соединений – 5- и 6-азоурацилов, отличающихся от молекулы урацила заменой атома углерода кольца атомом азота.. Цель – моделирование колебательных спектров молекул, выяснение механизма межмолекулярного взаимодействия.

Базовые молекула –азоурацилурацилы ($C_3N_3O_2H_3$) имеет симметрию C_s (плоскость симметрии совпадает с плоскостью кольца) атомы азота кольца и атомы кислорода (связи C2 – O8 и C4 – N9) находятся в метаположении. Предполагается, что межмолекулярное взаимодействие в димерах осуществляется атомами водорода и кислорода мономеров.

Интерпретация колебательных спектров азоурацилов, основанная на эксперименте в изолированных матрицах и неэмпирических квантовых расчетах в рамках метода Хартри-Фока, предложена в работе[5]. Однако указанное теоретическое исследование ограничилось гармоническим приближением теории молекулярных колебаний в рамках одного базисного набора (6-31G), что явно недостаточно для решения задачи идентификации соединений по их колебательным спектрам.

Для решения ангармонической колебательной задачи во втором порядке теории возмущения использован модельный гамильтониан из монографии[6]

Анализ моделей

Первым шаг в исследовании колебательных состояний димеров азоурацилов состоял в построении структурно-динамических моделей мономеров (Табл.1 и Табл.2). Для этого расчет электронной структуры и оптимизированной геометрии осуществлялся в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP[7] для 12-ти различных базисах – от 6-31G до 6-311++G(d,p). Различия в геометрических параметрах для каждого соединения составило не более 0.02 Å для валентных связей и 1.2° для валентных углов. Однако такое изменение геометрии не оказывает существенное влияние на кинематическую часть модельного гамильтониана. При переходе от урацила к азоурацилам заметные изменения (~5°) претерпевают углы A(4,5,6) и A(5,6,1) и длины связей R(4,6) (~0.05Å), что связано с заменой атома углерода кольца на атом азота.

Интерпретация фундаментальных состояний азоурацилов представлена в табл. 1. Идентифицировать мономеры можно по частоте деформационного колебания связи CH (1177 см⁻¹ для 5-азоурацила и 1231 см⁻¹ для 6-азоурацила) и двум частотам неплоских колебаний – ρ_{CH} (986 см⁻¹ для

5-азоурацила и 877 см^{-1} для 6-азоурацила) и ρ_{CO} (786 см^{-1} для 5-азоурацила и 739 см^{-1} для 6-азоурацила). Разбор частот остальных фундаментальных колебаний составляет менее 30 см^{-1} . Дополнительным критерием для идентификации соединений может служить различие в величине интенсивностей полос деформационных колебаний в диапазоне $1650\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$. Однако к этому критерию надо относиться с критически, поскольку, как видно из таблицы 1, различие между минимальным и максимальным значением интенсивности может достигать значительной величины. Все зависит от выбора базиса в методе DFT/B3LYP.

При проведении модельных расчетов для димеров азоурацилов предполагалось наличие водородной связи между атомом кислорода одного мономера и водорода другого. Формально таких моделей пять для 5-азоурацила и шесть для 6-азоурацила (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 \AA , углы между водородной и валентными связями CH и NH – 120° и 178° . Значения взяты из работы [4]. Расчеты осуществлены для плоской конформации димеров (симметрия Cs). Рассчитанные значения длин водородных связей NH---O попадают в интервал $1.78\text{-}1.90 \text{ \AA}$, CH---O в интервал $2.23\text{-}2.27 \text{ \AA}$, что отличается от длин водородных связей в димерах урацила не более, чем на 0.02 \AA .

Образование димеров азоурацилов приводит к изменению длин валентных связей и валентных углов по сравнению с соответствующими параметрами для мономеров не более чем на 0.02 \AA и 1.8° . В таких же пределах изменяются оптимизированные геометрические параметры при переходе от базиса к базису.

Иная ситуация с рассчитанными значениями колебательных состояний димеров азоурацилов. Смещения колебательных уровней при переходе от модели к модели доходит до 70 см^{-1} для частотного диапазона $1700 \text{ см}^{-1} - 1100 \text{ см}^{-1}$. Для остальных колебаний выбор базиса приводит к смещению колебательных состояний до 20 см^{-1} .

Для колебаний связей NH, примыкающих к водородным связям такое смещение достигает $\sim 150 \text{ см}^{-1}$. Если суммировать интенсивности дублетов, то их качественная оценка при переходе от базиса к базису сохраняется, однако абсолютные значения могут отличаться существенно.

При теоретическом анализе колебательных состояний димеров дублеты, щель между которыми не превышает ($\Delta \sim 10 \text{ см}^{-1}$) следует рассматривать как одну полосу с суммарной интенсивностью. Это соответствует негласно принятому требованию к точности расчета частот фундаментальных колебаний, достаточной для спектральной идентификации соединений [8]. Как следует из таблицы 3, подобная ситуация имеет место для частотного диапазона ниже 900 см^{-1} .

Для каждой модели выбор базиса существенно сказывается только на частотах валентных колебаний связей NH, примыкающих к водородным связям ($\sim 60\text{-}100 \text{ см}^{-1}$). Расщепление остальных дублетов составляет $\sim 15 \text{ см}^{-1}$, качественная суммарная оценка интенсивностей сохраняется при переходе от базиса к базису. Для остальных колебаний выбор базиса может привести к смещению колебательных состояний до 20 см^{-1} .

Общим для всех моделей димеров урацила и азоурацилов является существенное понижение частоты валентного колебания связи NH ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$), примыкающей к водородной связи и сильное, на порядок увеличение интенсивности ИК полос. Резко возрастает частоты неплоских деформационных колебаний этих связей (Табл.2,3). Такое поведение полос при переходе от мономера к димерам является характерным для водородных связей. Идентификация моделей может быть осуществлена по частотам валентных и деформационных колебаний связей NH. Для моделей, имеющих центр симметрии (H7---O8'_O8---H7' и O10---H9'_H9---O10'), действует правило альтернативного запрета (появление дуплетов за счет ангармонизма колебаний маловероятно). Для модели O10---H9'_H9---O8' оно выполняется приближенно.

Выводы

В димерах урацила и азоурацилов 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 изменяется незначительно. От модели димера зависит и спектр остальных фундаментальных частот. Однако это изменение представляет лишь теоретический интерес. Влияние базиса для теоретического анализа колебательных состояний в рамках выбранной модели димера заметно сказывается лишь на интенсивности полос, при этом их качественная оценка

сохранятся. Тем не менее, проведенный численный эксперимент показывает, что при проведении предсказательных расчет электронной структуры и колебательных спектров данного класса соединений предпочтение следует отдать базису 6-311G(d,p).

Литература

1. Л.М. Сverdlov, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М: Наука, 1970. 559 с.
2. В.И. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дис... докт.физ.-мат.наук. Саратов. (1983)
3. Е.А. Джалмухамбетова Моделирование геометрической структуры и спектров димеров с водородной связью/ Е.А. Джалмухамбетова, В.И., Коломин, М.Д. Элькин //Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2006.№7(20),с.117-124.
4. П.М. Элькин Теоретический анализ таутомерных форм пурина //Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т.75, №1, с. 23-27.
5. П.М.Элькин, О.В.Пулин, Е.А.Джалмухамбетова Теоретический анализ колебательных спектров таутомерных форм пурина // Журнал прикладной спектроскопии, 2008, Т.75, №1, С.23-27.
6. J. Fulara, M.J. Nowak, L. Lapinski. Theoretical and matrix-isolation experimental study of infrared spectra of 5-azauracil and 6-azauracil // Spectrochim, Act, 1991, V.47A, №5, p.595-613.
7. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: СГТУ. 2002, 548 с.
8. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.V. Schlegel et al Gaussian 03. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003.
9. Б.Ф. Мясоедов, Л.А. Грибов, А.И. Павлючко Фрагментарные методы расчета спектров фосфорорганических соединений // Журнал структурной химии 2006.Т.47,№3, с.449-456.

Таблица 1
Интерпретация фундаментальных состояний мономеров азоурацилов

Формула азоб	$\nu_{\text{азоб}}$ [с]	5-азоурацил						$\nu_{\text{азоб}}$ [с]	6-азоурацил					
		Минимум			Максимум				Минимум			Максимум		
		$\nu_{\text{н}}$	$\nu_{\text{об}}$	ИК	$\nu_{\text{н}}$	$\nu_{\text{об}}$	ИК		$\nu_{\text{н}}$	$\nu_{\text{об}}$	ИК	$\nu_{\text{н}}$	$\nu_{\text{об}}$	ИК
	3464	3622	3449	75.7	3639	3466	96.1	3476	3633	3452	81.2	3647	3469	100
	3437	3601	3437	48.2	3620	3451	63.1	3423	3588	3424	51.0	3608	3438	67.6
	3080	3150	3021	12.0	3186	3045	16.6	3068	3210	3075	0.0	3242	3094	0.4
	1796	1848	1810	392	1867	1826	467	1783	1836	1802	471	1853	1818	54.1
	1780	1825	1797	667	1843	1811	721	1767	1798	1779	489	1818	1793	53.7
β	1643	1685	1641	314	1699	1662	345	1616	1645	1611	25.5	1657	1620	28.5
	1454	1484	1433	107	1495	1435	144	1431	1463	1423	23.1	1483	1427	46.9
	1393	1419	1387	14.2	1430	1394	25.0	1405	1410	1379	20.2	1421	1383	10.2
	1375	1390	1355	0.7	1411	1368	20.0	1362	1388	1336	23.7	1398	1342	12.2
β	1313	1374	1317	171	1388	1366	223	1329	1330	1325	34.3	1363	1326	35.7
β	1177	1172	1139	78.3	1185	1151	89.6	1231	1223	1184	37.3	1239	1198	53.5
γ	1101	1098	1061	6.5	1114	1078	7.9	1099	1124	1092	21.8	1134	1097	27.1
γ	1009	1002	972	13.8	1006	979	15.8	1002	1005	980	9.7	1008	980	11.3
γ	937	942	920	6.6	946	922	7.2	973	972	930	21.7	977	952	25.4
γ	786	796	778	4.9	800	781	5.9	750	740	724	9.8	745	728	10.2
	587	600	594	0.7	602	597	0.8	550	558	548	13.3	560	549	13.9
	557	564	555	3.9	566	556	4.5	533	535	529	25.1	539	533	26.3
o	513	513	507	9.4	516	510	10.1	518	524	516	4.8	525	517	7.3
o	402	396	395	17.5	400	398	17.9	385	380	379	23.6	384	383	24.0
	986	980	966	2.7	986	967	4.0	877	891	881	17.2	898	889	23.7
+Z	786	788	779	29.1	803	790	49.0	739	754	746	12.5	776	760	46.7
+Z	757	753	747	28.1	773	761	39.8	729	735	730	20.7	753	740	41.5
	662	687	667	94.9	705	672	122	668	698	680	120	711	681	14.1
	587	601	593	44.7	614	594	53.3	576	605	601	42.4	625	604	49.6
>	402	412	408	31.8	416	409	34.7	399	405	405	4.4	415	409	6.6
	161	159	160	2.0	161	161	3.5	152	157	159	0.1	161	160	1.4
	126	116	117	0.5	121	121	0.6	144	146	146	1.6	147	148	3.4

Таблица 2

Проявление межмолекулярного взаимодействия в колебательных спектрах димеров азоурацила

Форма Колеб,	Димеры 5-азоурацила						Димеры 6-азоурацила					
	Минимум			Максимум			Минимум			Максимум		
	ν _h	ν _m	ИК	ν _h	ν _m	ИК	ν _h	ν _m	ИК	ν _h	ν _m	ИК
	O10---H7' H9---O8'											
qNH	3275	3124	1897	3350	3193	2286	3328	3173	1802	3357	3200	2202
qNH	3210	3063	281	3309	3156	568	3265	3115	327	3292	3140	427
qC=O	1795	1734	1395	1813	1752	1451	1783	1724	1355	1801	1740	1435
qC=O	1762	1703	515	1781	1721	610	1754	1696	442	1772	1713	527
ρNH	911	887	163	921	897	183	914	890	142	922	898	158
ρNH	864	842	6.3	878	855	17.1	860	838	23.0	870	847	31.9
	O10---H9' H9---O8'											
qNH	3332	3177	1545	3395	3235	2076	3301	3149	1671	3367	3209	2204
qNH	3293	3141	0.5	3366	3209	11.8	3259	3110	3.3	3337	3182	22.4
qC=O	1799	1738	1474	1817	1755	1555	1786	1726	1268	1802	1742	1351
qC=O	1778	1719	338	1795	1734	465	1756	1697	425	1774	1714	537
ρNH	912	888	0.6	922	897	212	924	899	160	932	907	203
ρNH	882	859	0.5	891	868	4.1	897	873	5.2	900	877	28.2
	O8---H7' H9---O8'											
qNH	3319	3165	1754	3382	3223	2210	3344	3188	1356	3418	3257	2007
qNH	3273	3122	102	3350	3193	211	3279	3128	442	3351	3195	495
qC=O	1801	1740	1737	1819	1757	1813	1784	1724	1162	1802	1741	1998
qC=O	1786	1726	281	1804	1743	415	1781	1721	35.0	1797	1737	925
ρNH	901	877	151	909	885	171	909	886	31.1	916	891	140
ρNH	845	823	19.8	853	831	30.4	848	826	35.1	855	833	53.3
	H7---O8' O8---H7'											
qNH	3255	3105	2462	3340	3185	3190	3348	3192	2139	3417	3256	2779
qNH	3205	3059	0.0	3304	3151	2.3	3307	3154	0.0	3387	3228	1.4
qC=O	1790	1730	2314	1809	1748	2440	1783	1723	5.6	1801	1740	2638
qC=O	1784	1724	0.0	1800	1740	0.1	1782	1722	1.1	1798	1737	2628
ρNH	882	859	169	894	871	200.6	874	851	184	881	858	220.5
ρNH	842	820	0.0	853	831	0.0	843	821	0.0	849	827	0.0
	O10---H9' H9---O10'											
qNH	3286	3134	1841	3360	3203	2450	3289	3137	1724	3357	3200	2282
qNH	3241	3093	0.1	3328	3173	0.4	3243	3095	0.0	3325	3170	3.4
qC=O	1778	1718	1625	1796	1735	1725	1761	1702	1324	1779	1720	1441
qC=O	1769	1709	0.0	1786	1726	0.5	1751	1693	0.0	1769	1710	0.3
ρNH	929	904	176	940	915	205	932	907	176	942	917	208
ρNH	897	874	0.0	907	883	0.0	906	882	0.0	915	891	0.1

Примечание. Частоты колебаний в единицах см⁻¹, интенсивности ИК спектров в Км/Моль.

КОММЕРЦИАЛИЗАЦИЯ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБРАЗОВАНИЕ

Examining the dimensions of open source hardware business models

Stoyan Tanev,¹ Edy Ferreira, and Tony Bailetti

*Department of Systems and Computer Engineering, Faculty of Research Design, Carleton University,
Ottawa, Ontario, Canada K1S 5B6*

This article focuses on examining the distinctive dimensions of the business models of companies involved in open source hardware (OSH) projects. It represents a first attempt for a more systematic study on the ways companies use their involvement in OSH projects to make money. The research sample includes 14 companies driving 93 OSH projects leading to 88 market offers. The main observations from the analysis were synthesized to generate list of seven ways of making money that were distinguished on the basis of three dimensions: user rights sold to customers, type of market offer and degree of the integration of the OSH asset into the market offer. The research results will be relevant to open source researchers and to top management teams of electronic design automation and electronics systems design companies.

Introduction

The study of open source software (OSS) development and business strategies has become the subject of growing research interest. However, there is little research on the business aspects associated with the development of open source assets other than software, i.e. hardware, content or other. The focus of the present contribution is on the business models associated with open source hardware (OSH) projects. The main research question is: How companies use their involvement in OSH projects to make money?

Literature review

The examination of the literature identified three relevant research streams: OSH, OSS and business models.

Open source hardware

OSH definition

There is no clear consensus about the definition of OSH. Sun Microsystems (2007) defines OSH from a development perspective defining open source hardware as “a collaborative process around developing new chips.” Rowe (2007) defines OSH as “hardware for which all the design information is made available to the general public.” Seaman (2001), however, points out that for a product to be considered as “open hardware,” not only the design information must be freely available, but also the information about how to use the hardware, including documentation about its interfaces and the tools used to create the design. In this last definition the requirement for a free availability of the tools should be specifically pointed out. This requirement does not exist in an OSH definition provided by Khatib (2000), suggesting that: “All design files should be available for free. This includes schematic, Hardware Description Language (HDL) code, and layout files. Software and firmware interfaces such as drivers, compilers, instruction set, and registers interfaces should be available and open source. All information and documentation, like application notes and interfacing information, should be also openly available.” Pomerantz (2000) provides another OSH definition with more emphasis on license characteristics pointing out that OSH licenses must: i) grant permission to freely distribute the source code and any hardware device design based on it, and ii) grant permission to create derivative works based on the source code and distribute them under the same license. License’s characteristics are also discussed by Salem & Khatib (2004) who affirm that all OSH information should be disclosed following terms similar to those in the GPL-like licenses. Torrone (2007) explains that OSH must use a license that permits users to study, change, and improve the design, and to redistribute it in modified or unmodified form. The article goes further by dividing up electronic hardware into six layers and explaining that the license terms and the information that is shared in each of the layers is different. The six layers are:

- Hardware (mechanical) diagrams including the physical dimensions for enclosures, mechanical subsystems, etc. Designs in this layer are normally described by vector graphic files.

¹ tanev@sce.carleton.ca

- Schematics & circuit diagrams including symbolic diagrams of electronic circuit designs as well as images in PDF, BMP, GIF or other formats.
- Parts list including the list of components that are needed.
- Layout diagrams including electronic circuit designs, PCB copper prints and drill files.
- Core / Firmware including the source code that runs on an Integrated Circuit (IC). It could also refer to the design of the IC itself described in Hardware Description Language (HDL) files.
- Software/Application Programming Interface (API) including the source code that is used in a computer to communicate with the open source hardware.

OSH challenges

OSH does not mean free hardware

Stallman (1999) points out that people using OSS tend to confuse ‘free’ with ‘gratis’ because it often costs nothing to make you own copy. However, in OSH the difference is clear. People can download free hardware designs, but they have either to pay someone for manufacturing the hardware or to buy the components and tools and manufacture the hardware themselves. In most cases it is very costly to manufacture the hardware (Seaman 2001). However, those costs are related to the replication of the physical hardware, not with the replication of the design itself (Seaman 2001). The benefits of an OSH collaborative process are not reduced by how slow or difficult the replication process of the physical hardware is (Vilbrandt, 2001).

Expensive tools

Not only the cost of manufacturing the hardware is high, but also the costs related with designing, verifying and understanding OSH (Davidson, 2004). This requires appropriate EDA tools. Some authors agree that they are ridiculously expensive (Seaman, 2001; Khatib, 2000; Davidson, 2004). In addition, hardware testing and verification requires expensive external hardware equipment such as oscilloscopes, analyzers and wafer probes (Turley, 2002).

Currently, there are open communities developing open source EDA tools and, although at present they are not entirely meeting the highest industry standard, they will eventually improve to the point where they will be competitive with commercial EDA tools (Seaman, 2001). A real obstacle is the fact that some of commercial EDA tools are designed to work with commercial Field-Programmable Gate Arrays (FPGAs) that are protected by commercial secrecy and open source EDA tools could not be adapted to interface with those FPGAs without facing legal problems. One of the suggested solutions is the development of open source FPGAs whose interface would be open enough to allow the use of any open source EDA tools (Seaman, 2001).

Manufacturing and integration costs

In some pieces of hardware, the cost of the Intellectual Property (IP), which includes the cost of the design, is much lower than the cost associated with manufacturing (Salem & Khatib, 2004) and integration (Spooner, 2001). Additionally, Davidson (2004) points out that, in the case of microprocessors, designs built on OSH IP-cores² alone are not likely to be commercially successful, i.e. the cost of some commercial IP-cores must be added to the final cost of the hardware product. Furthermore, bugs in hardware designs could unexpectedly increase manufacturing costs by causing physical damages to the chip and even to other parts of the system (Turley, 2002). This challenge is a major difference between OSH and OSS. It is additionally aggravated but the increasing technological complexity of state-of-the-art microchip designs and manufacturing requirements.

Clean IP

It is difficult for OSH developers to design products without infringing existing patents (Asaravala, 2003). Spooner (2001) has pointed out that established companies, such as IBM and Intel, might not be directly challenged by the OSH movement because of the patents by means of which they keep their products safe. In many cases existing hardware design patents will seriously complicate the deployment of OSH designs.

Licensing

Vilbrandt (2001) believes that the OSH movement has not got enough momentum because of the lack of an appropriate license of OSH designs. None of the existing licenses cover all the aspects of hardware design (Seaman, 2001). In recent years and with the use of HDL, hardware has become more

² An IP-core is a reusable unit of logic, cell, or chip layout design which is the IP of one party. IP-cores may be licensed to another party or can also be owned and used by a single party alone. The term is derived from the licensing of the patent and source code copyright IP rights that subsist in the design. IP cores can be used as building blocks within Application-Specific Integrated Circuit (ASIC) chip designs or FPGA logic designs.

like software (Lai, 2007). Indeed, HDL code is considered by the Free Software Foundation (FSF) to be software and, as such, it can be and, in most of the cases is, legally distributed with OSS licenses (Seaman, 2001) such as GPL or LGPL. However, according to Stallman (1999), although IC definitions written in HDL can be copyleft, ICs themselves cannot be copyleft, because they cannot be copyright. A copyright can protect a design for being copied and modified, but it cannot regulate the manufacturing, distribution and use of products based on the design. Patents are used in such cases but patents are expensive and not as flexible as copyrights. The final result is that, for a design that is copyleft by a GPL-like license, “any person can legally draw the same circuit topology in a different-looking way, or write a different HDL definition which produces the same circuit”, thus making the benefits of copyleft in hardware somehow limited.

Since 2007, the Tucson Amateur Packet Radio (TAPR) organization has been promoting the TAPR Open Hardware License (OHL) as a legal framework for OSH projects. TARP argues that it can be used for any kind of physical tangible product and is a share-alike license, meaning that any modified design can be redistributed only by using a license with the same rights that those granted by the license of the original design. They also point out that “OHL is not primarily a copyright license” and, although it does not prohibit a company from patenting an invention related to an open hardware design and then enforcing its patent rights, it states that parties who receive any benefits from an open hardware design “may not bring lawsuits claiming that design infringes their patents or other intellectual property.”³

Modularity

Another challenge for the adoption of OSH development is associated with the fact that hardware is not as modular and compartmentalized as software (Turley, 2002). Modularity is a critically favorable characteristic for open source software production. Lerner & Tirole (2003) explain that modularity was critically important in the case of the Apache software allowing developers to work in particular areas without affecting other modules. Netscape faced significant difficulties when releasing the Mozilla browser as open source due to the insufficient level of modularity in its software architecture and a major restructuring of the program was needed to address that problem.

Credibility

Another obstacle that OSH is facing is the same that OSS had to face more than a decade ago and it is the lack of credibility. It should be admitted that existing community support for OSH projects is relatively vague (Turley 2002). However, Salem & Khatib (2004) believe that the OSH community will eventually convince users that the OSH model works and high quality OSH designs can be achieved.

Business models

General definitions and dimensions

There is no generally accepted business model definition (Malone et al., 2006; Rajala et al., 2007) and sometimes this concept is used interchangeably with other concepts, such as business strategy, revenue model or economic model. Malone et al. (2006) provide a review of some business model definitions found in the literature and conclude that a common characteristic among those definitions is the emphasis on what a firm does and how it “makes money”, with some of them including how value is being created. Rajala et al. (2007) arrive to a similar conclusion explaining that most of the business model definitions are related to the way companies create value for customers and how a company takes business opportunities to generate profit.

According to Lambert (2006) “business models are abstract, complex concepts of which understanding can be enhanced through the development of a general classification scheme.” Lambert (2006) makes a distinction between classifications and taxonomies and points out that taxonomies are more complete and conclusive in nature. After analyzing the dimensions of ten business model classifications Lambert concludes that none of those classifications are taxonomies. Some of the ten classifications are more general and some of them apply only to open e-commerce business models, however, none of them uses dimensions that can be general enough to incorporate all possible circumstances.

Recently Malone et al. (2006) developed a general business model classification based on each company’s revenue stream by means of two variables. The first variable is the type of right that is sold and leads to four basic business models:

- Creator - selling the right of ownership and significantly transforming the asset.

³ <http://www.tapr.org/ohl.html>

- Distributor - selling the right of ownership without significantly transforming the asset.
- Landlord - selling the right to use the asset (this category includes companies that license the use of software).
- Broker - selling the right to be matched with potential buyers or sellers of another asset.

The second variable is the type of asset that is sold to customers and includes four generic types of assets:

- Physical - durable and non-durable items, such as food and hardware.
- Financial - monetary assets such as cash, stocks, bonds and insurance policies.
- Intangible – non-physical assets such as protected IP, knowledge, goodwill, and brand image (software is also included in this category).
- Human – people’s time, effort, knowledge and skills.

The combination of the two variables results in 16 detailed business model archetypes that could be used as a tool for business model analysis. In addition, its focus on the user rights and on the nature of the market offer makes it appropriate for studying OSS business models. However, it has not been applied before to such studies.

OSS business models

OSS profitability and business models are still poorly understood phenomena, and there is no single framework that would explain their potential determinants (Rajala et al., 2007). The most critical issue for an open source software business is that the licensing terms allow the free redistribution of the licensed software, i.e. the company doesn’t necessarily gain any revenue of these copies of the software. Therefore it is usually not feasible to base the revenue logic on licensing fees (Nissilä, 2004).

Rajala et al. (2001) identify the following essential elements in any business models for software companies: i) product development, ii) source of revenue and pricing, iii) sales channel options, and iv) servicing and implementation approach. Nissilä (2004) identifies the key elements of any software business model in slightly different terms: i) value creation and revenue logic, ii) market offerings and positioning, iii) product development, implementation and servicing. In addition, Nissilä (2004) also argues that, in the case of open source business models, the above key elements must be complemented by the: i) extent of community development and review, ii) style of development method – more open or more closed, iii) license type – more restricted or more liberal, and iv) importance of the OSS in the end product - pure OSS (no proprietary components added), OSS driven (the core is open source with proprietary component added) or proprietary software driven (the core is proprietary with some open source components added).

Rajala et al. (2007) make a distinction between business model and revenue model. They define the revenue model as an inseparable element of any business model and enclose sources of revenue, priced-quotation principles and cost structure. The other three elements that are included in a business model are: i) offerings - including benefits for the buyers and product features, such as styling, quality, brand name, licensing and packaging, ii) resources - needed to develop and implement a business model including tangible and intangible assets as physical and nonphysical resources, and capabilities as intangible knowledge resources, iii) relationships - with other business actors creating the basis for the emergence of a value network.

Krishnamurthy (2004) points that the license affects the business strategy and proposes four generic business models:

- Distributor - providing access to the source code and making money by selling services, upgrades or CDs with the product
- Software producer (Non-GPL) - making money by incorporating the source code in an existing larger code base or bundling it with existing products
- Software producers (GPL) - releasing a source code as open source to accelerate innovation
- Third-party service providers - selling services regardless of where the OSS is coming from.

Dual-licensing seems to be one of the most popular ways of making money. Hecker (1999) calls dual-licensing a hybrid business model that uses both traditional licensing and an open source license for the same product. In addition to the revenues that comes from selling the fee license, this model may also provide complementary revenues through technical support and services. Välimäki (2003) explains that dual-licensing has some differences with a purely free model. First, the OSS community does not have the development power to start competing products because the control of the core is held by the original developer. Second, users have the possibility of buying a proprietary license. Välimäki (2003) found that there are some fundamental legal requirements for a commercially successful dual-licensing model: i) need of a license with a strong copyleft clause and ii) possession of “undisputed rights” over the software.

OSH business models

There is little research on the types of business models specifically related to OSH. The major difference in the articulation of OSH business models seems to be coming from the fact that in OSH the open asset is (by nature) different from the ultimate market offer – the manufactured hardware device itself, i.e. in a sense, OSH is not about hardware, it is about the intangible assets related to hardware design information. This inhomogeneity of the assets associated with the development and manufacturing of OSH makes existing OSS business model classifications not directly applicable to companies involved in OSH projects.

One of the few classifications of OSH business models is the one provided by Salem & Khatib (2004) who suggest four alternatives:

- Design distribution - enabling companies to sell distributions containing a set of designs.
- Design technical support - enabling companies to offer technical support related to open designs.
- Design implementation - enabling companies to implement and sell the designs by paying royalties to the original developers.
- Releasing - enabling companies to release their designs under a GPL-compatible license, whenever the implementation is considered commercially.

Pomerantz (2000) suggests that offering technical support is a major option for companies working with OSH, but acknowledges the possibility for two additional options for companies dealing with OSH:

- Companies working under contract for a chip manufacturer could open source a design to enable the participation of other chip manufacturers and develop multi-purpose and customizable designs.
- Companies could open source intellectual property (IP) that is not intended to be sold, but rather to be integrated into a product or service. This IP will have the benefits of an open source development process without risking revenues and reducing costs.

Thompson (2008) identified two main economic models for OSH-based market offers. The first one is to concentrate not on selling much hardware but instead on selling company's expertise as the inventor. If anyone can manufacture a device, then the most efficient manufacturer will do so at the best price. This will only ensure the OSH design is widely distributed, however, the community of users will inevitably congregate around the inventor, much as Torvalds was the hub for Linux. In this case the knowledge acquired by the inventor through an active user community becomes the most valuable asset that can be sold to anyone.

The second model discussed by Thompson (2008) is to keep selling the OSH devices but try to keep ahead of the competition. In fact, emerging competitors in manufacturing and selling the OSH hardware devices could help the creation of a larger market but also highlight the higher quality of the devices manufactured by the OSH inventor, thus ensuring that the original makers stayed a generation ahead of the cheaper imitations. The heart of this second economic model is higher competitiveness based on complementary assets.

Research design

Unit of analysis, study period and research sample

The unit analysis of this research study is a market offer related to OSH. A market offer was defined as anything that is offered for attention, acquisition, use or consumption that might satisfy a want or need in the market (Kotler & Turner, 1995; Alam, 2006). OSH was defined as any piece of hardware whose manufacturing information is distributed using a license that provides specific rights to users without the need to pay royalties to the original developers. These rights include: i) freedom to use the hardware for any purpose, ii) freedom to study and modify the design, and iii) freedom to redistribute copies of either the original or modified manufacturing information.

Our definition of market offer includes the possibility for companies to have more than market offers and, respectively, use more than one way of making money with OSH. Additionally, it includes the possibility for the existence of multiple market offers related to the same OSH project, as well as the possibility for cases when more than one OSH projects are related to a single market offer. We have studied OSH project related market offers available between May 2007 and April 2008. The research sample included 14 companies, 88 market offers and 93 OSH projects.

Research steps

The research method comprised the following steps:

- Select cases

- Gather data and write company profiles
- Articulate in a narrative form the ways companies make money
- Generate a list of all the ways companies in the sample make money using OSH
- Use existing business model literature to identify the distinctive dimensions of the different ways of making money
- Generate insights by comparing the research results with results from OSS literature.

Case selection

All the cases in the research sample were found through a Google search for the terms “Open Source Hardware” and “Open Hardware”. The companies that were found were investigated to determine if they had market offers related with OSH. Additionally, OSH projects listed on www.opencores.org and www.opencollector.org were also examined to determine if there were market offers related to them.

Gathering data and generating a list of ways of making money

The information required for the identification of business model dimensions associated with OSH-related market offers was collected from the selected companies and the respective OSH project web sites. All collected information about each market offer was stored in separate directories. For each company, a profile was created in a purely narrative form to describe the ways of making money through market offers associated with OSH projects. All the distinctive ways of making money were then identified and presented in a list.

Identification of the distinctive dimensions of the different ways of making money

The OSH-based market offers were analyzed starting with the two dimensions of the classification provided by Malone et al. (2006): the type of user rights that are sold to customers and the type of market offer asset. This classification was found general enough to be used as a starting point in explaining the variety of ways of making money found in the research sample. We have found, however, that these two dimensions alone are not able to explain the distinctive characteristics of the different ways of making money. The reason for that was the fact that in OSH we are actually dealing with two assets – the OSH asset and the market offer itself. The OSH asset and the market offer may be interrelated (with a certain degree of integration) but may also be completely different. To deal with this distinction we have introduced a third dimension: the degree of integration of the OSH asset into the market offer. The degree of integration of the OSH asset into the market offer is a business model dimension that was clearly identified in OSS (Nissilä, 2004).

Summary of results

Identification of the different ways of making money

The examination of the company profiles resulted in the identification of seven different ways of making money with OSH:

- *Services over owned or third party OSH*

This category includes companies that offer customization and consulting services over hardware designs developed as part of OSH projects they are participating in. Every customer pays for a temporary use (Landlord) of company employee’s expertise, time and effort (Human) to design a piece of hardware based on unique knowledge about the OSH asset (OS-driven).

- *Manufacturing of owned or third party OSH without additional proprietary hardware components*

This category includes companies manufacturing and selling pieces of hardware (Physical) based entirely on the OSH designs (Pure OS, no additional proprietary components) developed as part of OSH projects they are participating in. These companies sell the right of ownership (Creator) of the piece of hardware that was manufactured.

- *Manufacturing of proprietary hardware based on OSH*

This category contains companies that sell the right of ownership (Creator) of pieces of hardware (Physical) based on OSH assets developed in projects they participate in. The designs of those pieces of hardware are not entirely open source, but contain some proprietary modules and components (OS

driven). The final design of the market offer is a modified and improved version of the original OSH design.

- *Dual-licensing*

This category is very similar to the dual-license model found in OSS. It includes companies owning OSH designs (Intangible) that are offered for use (Landlord) under either a GPL license or a proprietary license. The design does not contain any proprietary module (Pure OSS).

- *Proprietary hardware designs based on OSH*

This category is similar to the previous one, but the hardware design (Intangible) that is offered for use under a proprietary license (Landlord) contains proprietary components or modules (OS Driven).

- *Hardware tools for OSH*

This category includes companies selling the right of ownership (Creator) of development boards (Physical) for the testing and verification of hardware devices manufactured on the basis of the OSH assets developed as part of OSH projects the companies participate in. The designs of these boards are entirely proprietary (Pure close).

- *Software tools for OSH*

This way of making money with OSH includes companies selling the license (Landlord) for software tools (Intangible) for the development of OSH assets. The software tools are entirely proprietary (Pure close).

Classification of the ways of making money with osh

The different ways of making money through involvement in OSH projects were classified on the basis of the three distinctive dimensions discussed above:

- *Type of user rights sold to customers*

This is the first dimension used in the classification provided by Malone et al. (2006). Two types of user rights were found to be relevant: i) *Creator*, which is based on selling the right of ownership of the market offer by significantly transforming the OSH asset, and ii) *Landlord* – which is based on selling the right to use the market offer asset. The Distributor and Broker types of user rights were not found to be relevant for the market offer assets included in the research sample.

- *Type of market offer*

This is the second dimension that was used in the business model classification provided by Malone et al. (2006) and includes three relevant types of assets: i) *Physical* – including the hardware device manufactured on the basis of an OSH asset or the tools (both software and hardware) used for the development, test and verification of the OSH assets or hardware devices, ii) *Intangible* – including the OSH asset itself or other intangible assets related to the market offer, iii) *Human* – including people's skills, expertise, time and effort to offer services such as custom designs, consulting or training. The Financial type of asset was not found to be relevant for the market offer assets found in the research sample.

- *Degree of integration of the OSH asset into the market offer*

This is one of the dimensions in the business model classification provided by Nissilä (2004). It includes four options: i) *Pure OS* – when the market offer is the same as the OSH asset and there are no proprietary components added, ii) *OS driven* - when the core of the market offer is open source but there are some proprietary component added, iii) *Proprietary driven* - when the core of the market offer is proprietary but there are some open source components added. In addition to these three categories suggested by Nissilä (2004), another category was added: iv) *Proprietary* – when the market offer is not based on the OSH asset and includes only proprietary components.

The analysis of the company profiles based on the distinctive dimensions resulted in the classification shown in Table 1.

Table 1

Way of making money	Type of market offer	Degree of integration of the OSH asset into the market offer	License sold	Number of market offers
<i>Consulting and custom designs over owned or third party OSH</i>	Human	OS Driven	Landlord	4
<i>Manufacturing owned or third party OSH</i>	Physical	Pure OS	Creator	28
<i>Proprietary hardware based on OSH</i>	Physical	OS Driven	Creator	2
<i>Dual-Licensing</i>	Intangible	Pure OSS	Landlord	42
<i>Proprietary hardware designs using OSH</i>	Intangible	OS Driven	Landlord	1
<i>Hardware tools for manufactured OSH</i>	Physical	Proprietary	Creator	8
<i>OSH Software development tools</i>	Intangible	Proprietary	Landlord	3

OSH project openness

The openness of the OSH projects was analyzed in terms of the openness of the OSH asset (i.e., the user rights articulated in the license characteristics) and of the OSH project development processes.

- *OSH asset*

The degree of openness of the OSH asset was measured by the type of the open source license: unrestricted, restrictive, and highly restrictive (Lerner & Tirole, 2002).

- *OSH development process*

The development process was considered to be open when developers used a public revision control system in the Internet, such as the Concurrent Version System (CVS), to coordinate efforts, report bugs and keep track of the releases. If such a system did not exist, and developers were only provided a link for downloading the source code, the development process was considered to be closed. We did not measure the participation rate, the amount of developers, or the frequency of new releases. The existence of a platform on the Internet to support parallel development, distributed development teams and frequent releases was interpreted as an expression of company's interest in creating an open development process around the OSH project.

The final classification of OSH projects in terms of their openness can be represented in a graph with two axes (Fig.1). The horizontal axis represents the level of openness of the development process. The vertical axis represents the degree of openness of the OSH asset in terms of its license, i.e. from less to more open licenses. This graph shown in Figure 1 includes the number of OSH projects and companies in each of the possible categories.

		OSH asset	
		↑	
OSH asset	Unrestrictive	1 project 1 company	31 projects 1 company
	Restrictive	2 projects 1 company	No projects No companies
	Highly-restrictive	54 projects 5 companies	4 projects 4 companies
		Closed	Open
		Development processes	
		→	

Fig. 1. Classification of the OSH projects in terms of their openness.

Discussion of results

Companies turn OSH challenges into business opportunities

The comparison of the OSH-related market offers found in this research to the list of OSS market offers provided by Alam (2006) identified two types of market offers that were unique to OSH:

- manufacturing OSH devices
- developing proprietary tools for test and verification of OSH designs and OSH manufactured devices.

Identifying the manufacturing of hardware devices based on OSH designs as one of the unique ways of making money is not of any surprise. The development of proprietary OSH test and verification tools, however, represents a clear opportunity for companies exploring new ways of making money based on OSH. Both types of market offers are related to what the literature identifies as two of the main challenges associated with OSH. First, most of the product costs related to OSH are associated with manufacturing. Second, the tools for the test and verification of OSH designs and manufactured OSH devices are very expensive. Therefore, by exploiting these opportunities companies turn some of the OSH challenges into business opportunities.

OSH stack development is not exploited as a way of making money

Alam (2006) found that some companies make money by selling stacks of software comprised of OSS only. A similar way of making difference between OSS and OSH found in the literature - the lower degree of modularity of hardware designs. All the pieces of software that run in a computer form a stack that is divided in different layers. Each piece of software runs in one of the layers and it is independent of the other pieces of software that run in the other layers. This modular design allows the co-existence of more than one independent OSS in the same system. Hardware stacks, however, are more difficult to design because of the higher interdependency of hardware modules making hardware not as modular as software (Turley, 2002). money with OSH was not found. This dissimilarity in the ways of making money could be related to one

Subscription services are not exploited as a way of making money

Alam (2006) found that OSS companies can make money by selling subscription services that offer customers, among other benefits, free upgrades to new releases of the software. A similar way of making money with OSH was not found. This dissimilarity between OSS and OSH was not previously discussed in the literature. Many of the OSH projects do not require further improvements in their designs because they already fulfill the function needed by the end users. The OSH designs found in our research sample do not seem to require a continuous development process and were based on a single release of the source code. This is especially true for OSH projects related to small IP cores. In contrast, most of the OSS projects require a continuous development process and frequent releases because there is always room for improvements in their designs and source code. Therefore, it is difficult for a company working on OSH to make money by selling subscription services because most of the OSH projects are developed “on-time” or have few very infrequent releases.

OSH dual-licensing follows the same logic as in OSS

Making money with OSS using a dual-license model was found to be associated with major features (Välämäki 2003):

- the use of highly-restrictive licenses
- undisputed rights to the open source project.

These two requirements were found present in the OSH market offers that follow a dual-license model. Although only one company (Gaisler Research) is making money using a dual-license, they have undisputed rights over the 42 OSH projects that are offered under a dual license model. Additionally, all those 42 OSH projects have a highly-restrictive license.

OSH can be used to create standards and commoditize a particular technology layer

It is worth mentioning that our research found one company owning an OSH asset without having any market offer associated with it - Sun Microsystems and its OpenSPARC microprocessor project. Sun Microsystems not only uses a public revision control system in its web site to organize and coordinate the different releases, but it also publicly articulates its strong interest in creating a healthy open source community around OpenSPARC most probably motivated to:

- commoditize a particular technology layer and moving profitability to adjacent layers where market offers are optimized and have greater value
- create standards or eliminate competitors who could potentially capture value from that layer.

The classification of ways of making money depends on the integration of the OSH asset into the market offer

The classification of the different ways of making money was done by using as a starting point the two dimensions suggested by Malone et al. (2006) - the type of user rights that are sold to customers and the type of market offer. It was found that these two dimensions alone are not able to differentiate between the seven ways of making money found in the research sample. To deal with the distinction between the OSH asset and the market offer we needed to introduce a third dimension – the degree of integration of the OSH asset into the market offer. Therefore, in a way similar to OSS (Nissilä, 2004), the analysis of OSH-related business models should take into account the specific ways of integration of the OS assets into the final offering.

OSH companies do not seem to be interested in promoting open development processesThe research found 12 companies (see Fig. 1) owning an OSH project and having at least one market offer associated with it. From those companies, only 5 (driving a total of 35 OSH projects) used a public revision control system on the Internet to coordinate development efforts and administrate the releases of the source. The other 7 companies (driving a total of 57 OSH projects) did not use any kind of public revision control system and just provided a link for downloading the latest version of the source. This is an indication that most of OSH companies are not interested in promoting an open development process. There might be two possible explanations of this lack of interest:

- As explained before, most of the OSH projects do not require a continuous development process and only one or few releases are needed to fulfill customer needs.
- Insights from existing literature indicate that it is more difficult for hardware developers to get involved in OSH projects than in the case of OSS projects. This is probably due to the significant costs of the hardware development tools and manufacturing as well as to the lower degree of modularity of OSH designs (Turley, 2002).

The lack of interest in promoting open development processes could provide a hint about the motivations for some companies for making their hardware designs open:

- to lower the cost of acquiring users that could eventually become customers
- to create a product standard or dominant design
- to provide entry-level products which would create the demand for high-end proprietary products.

Like in OSS, most of the OSH companies choose highly-restrictive licensesMost of the companies making money with OSS choose highly-restrictive licenses for their OSS projects (Lerner & Tirole, 2002). This is also true for companies making money with OSH. From the 12 companies that own OSH projects with market offers, 9 of them have at least one OSH project under a highly-restrictive license, for

a total of 58 OSH projects. Only one company was found to have one OSH project with a restrictive license, and two companies to have one or more OSH projects under an unrestrictive license, for a total of 32 OSH projects.

Conclusions

The objective of this research was to examine how companies use their involvement in OSH projects to make money. The research sample included 14 companies driving 93 OSH projects leading to 88 market offers. The manufacturing of hardware devices based on OSH designs was found to be the most popular way of making money. Services over existing OSH assets, dual licensing and the development of OSH test and verifications tools were identified as additional viable options. The study shows that the classification of the different ways of making money depends on the degree of the integration of the OSH asset into the market offer and can not be based on two dimensions alone – the type of market offer and the type of user rights sold to customers. An additional analysis of the degrees of openness of the OSH assets and OSH development processes shows that companies driving OSH projects are not interested in promoting open development processes. The question about the relationship between the specific ways of making money with the degree of openness of the development processes of the OSH projects associated with them is of particular interest and will become the subject of future research.

References

1. R. Alam Open source software projects, market offers, and competitive advantage // Unpublished Master thesis, Department of Systems and Computer Engineering, Carleton University, Ottawa, ON, Canada (2006).
2. A. Asaravala Open source takes on hardware biz // Wired News (2003): <http://www.wired.com/techbiz/media/news/2003/12/61631>. Accessed 27 October 2008
3. S. Davidson Open-source hardware// IEEE Design & Test of Computers, doi: 10.1109/MDT.2004.68 (2004).
4. F. Hecker Setting up shop: the business of open-source software // IEEE Software, doi: 10.1109/52.744568 (1999).
5. J. Khatib Free chips for all – the status of open hardware designs // IBM DeveloperWorks, (2000): <http://www.pldworld.net/hdl/2/ip/free.chips.for.all.pdf>. Accessed 27 October 2008.
6. P. Kotler & R. Turner Managing products, lines, brands, and packaging, marketing management – Analysis, planning, implementation, and control // Prentice Hall, Canada 420-449 (1995).
7. S. Krishnamurthy An analysis of open source business models // in Feller, J., Fitzgerald, B., Hissam, S., Lakhani, K., (Eds) [Making sense of the bazaar: Perspectives on open source and free software], MIT Press, Boston (2004).
8. E. Lai Open source... hardware? Someday, say ETech Attendee - Distributed development and print-your-own gadgets on the way // Computer World (2007):
9. http://www.computerworld.com/action/article.do?command=viewArticleBasic&taxonomyId=18&articleId=9014440&intsrc=hm_topic. Accessed 27 October 2008.
10. S. Lambert Do we need a ‘real’ taxonomy of e-business models? // School of Commerce Research Paper Series: 06-6, Flinder University (2006): <http://www.flinders.edu.au/socsci/index.cfm?6C51DC08-B195-9F42-0001-8599F0EA10FB>. Accessed 27 October 2008.
11. J. Lerner & J. Tirole Some simple economics of open source // The Journal of Industrial Economics 50, 197-234 (2003).
12. J. Lerner & J. Tirole The Scope of Open Source Licensing // Journal of Law, Economics, and Organization 21, 20-56 (2002): <http://www.people.hbs.edu/jlerner/OSLicense.pdf>. Accessed 27 October 2008.
13. T. Malone, P. Weil, R. Lai, et al. Do some business models perform better than others? // MIT Working paper 4615-06 (2006): <http://seeit.mit.edu/Publications/BusinessModelsPerformance12July2006.pdf>. Accessed 27 October 2008.
14. J. Nissilä Towards better understanding of open source business models // in [Proceedings of the 27th IRIS conference], Falkenberg, Sweden (2004).
15. G. Pomerantz Business models for open source hardware design (2000): <http://homepages.nyu.edu/~gmp216/papers/bmfosh-1.0.html>. Accessed 27 October 2008.
16. R. Rajala, M. Rossi, V. Tuunainen & S. Korri Software business models. A framework for analyzing software industry // Technology Review 108/2001, Finnish National Technology Agency, Helsinki (2001).
17. R. Rajala, J. Nissilä & M. Westerlund Revenue models in the open source software business // in Amant, K., Still, B., (Eds), [Handbook of research on open source software: Technological, economic, and social perspectives], IGI Publishing, Hershey (2007).
18. J. Rowe Is open source hardware in our future // Cadalyst (2007): <http://manufacturing.cadalyst.com/manufacturing/article/articleDetail.jsp?id=420352>. Accessed 27 October 2008.

19. M. Salem & J. Khatib An introduction to open-source hardware development // EETimes (2004): <http://www.eetimes.com/news/design/features/showArticle.jhtml?articleID=22103383>. Accessed 27 October 2008.
20. G. Seaman Free hardware design – past, present, future (2001): <http://opencollector.org/Whyfree/freedesign.html>. Accessed 27 October 2008.
21. J. Spooner Open source moves into free hardware ZDNet.co.uk. (2001): <http://news.zdnet.co.uk/hardware/0,1000000091,2085331,00.htm>. Accessed 27 October 2008.
22. R. Stallman On 'Free' hardware Linux Today (1999): http://features.linuxtoday.com/news_story.php3?tsn=1999-06-22-005-05-NW-LF. Accessed 27 October 2008.
23. Sun Microsystems, OpenSPARC (2007): <http://www.opensparc.net>.
24. C. Thompson, Build It. Share It. Profit. Can Open Source Hardware Work? // Wired Magazine 16.11 (2008):
25. http://www.wired.com/techbiz/startups/magazine/16-11/ff_openmanufacturing. Accessed 27 October 2008.
26. P. Torrone Open source hardware, what is it? Here's a start....// Make Magazine (2007): http://www.makezine.com/blog/archive/2007/04/open_source_hardware_what.html. Accessed 27 October 2008.
27. J. Turley Open-source hardware // Embedded.com (2002): <http://www.embedded.com/story/OEG20020524S0078>. Accessed 27 October 2008.
28. M. Välimäki Dual Licensing in open source industry // Systèmes d'Information et Management 8, 63-75, (2003).
29. C. Vilbrandt Introduction to extending the freedoms of free and open information // Journal of Shanghai University 5, 181-188, (2001).

Basic concepts of nonlinear dynamics

Olga I. Moskalenko
Saratov State University

The paper deals with conceptual apparatus of nonlinear dynamics, i.e. new interdisciplinary direction of modern sciences appeared from physics, mathematics, chemistry, biology, social sciences etc. Basic concepts of nonlinear dynamics and their definitions are also presented in the paper. It is important to know them since the conceptual apparatus of nonlinear dynamics has been permanently enriched.

Introduction

Last time a great attention of modern scientists is directed to investigations in the field of nonlinear dynamics. Models of the population size, fishery and predator-prey models, models of biological species, models of heart and cardiac muscle, respiration and brain models, models of the price dynamics and electron beams – all models mentioned above can be considered as a subjects of its investigation. One can say that nonlinear dynamics is an interdisciplinary direction of modern sciences.

Speaking about nonlinear dynamics, one can refer to the following citation [1]:

“What is “nonlinear dynamics”? Isn't it a ridiculous term like “non-elephant zoology”? To understand this phrase, imagine the time when programmable computers didn't exist. In those days it was impossible to solve a differential equation like the equation of motion of a pendulum driven by a periodic force. That is, the solution couldn't be expressed in terms of well-known functions like in the case of the linearized equation of motion. Nonlinear equations of motion can be solved only in rare cases. For that reason, physicists tried to build their theories on linear differential equations because they are easier to solve. And indeed, the most successful theories (like electrodynamics and quantum mechanics) are based on linear differential equations. Other even older theories dealing with physical phenomenon closer to everyday experience, like fluid dynamics, were less successful because their dynamics is nonlinear.

Yet, the advent of computers in the last decades made it possible to tackle unsolvable nonlinear problems. This possibility led to a completely different view onto dynamical systems and in association with it to a new language about dynamical systems. The basic terms of this language are more geometrically oriented. Instead of quantitative solutions (which can be obtained only numerically in

nearly all cases), qualitative aspects are of greater interest like the type of solutions, the stability of solutions, and the bifurcation of new solutions. Nonlinear dynamics became famous because of the possibility of deterministic chaos, i.e., irregular solutions even though the equation of motion is deterministic. This behavior, that is impossible in linear dynamics, was counterintuitive and therefore attracts much attention not only by mathematicians and physicists, but also by other scientists and even by the general audience interested in scientific topics. Outside the scientific community, nonlinear dynamics is therefore often called chaos theory, even though not all nonlinear systems behave chaotically”.

Reading this citation, one can say that appearance of nonlinear dynamics is extremely important event in the modern science. Only in this citation we can distinguish several concepts inherent only to nonlinear dynamics, i.e. stability, bifurcation, deterministic chaos, chaos theory etc. Their meaning would be explained in this paper bellow.

Nonlinear dynamics as an interdisciplinary direction of modern science

Nonlinear dynamics is a new interdisciplinary direction of modern science. Fig. 1 illustrates the meaning of the concept “interdisciplinary”. It shows the main scientific disciplines on the basis of which nonlinear dynamics has been created. These disciplines are, first of all, physics and mathematics, as well as economics, ecology, geology, chemistry, physiology, biology, medicine and social sciences. The list of scientific disciplines mentioned above can be proceeded.

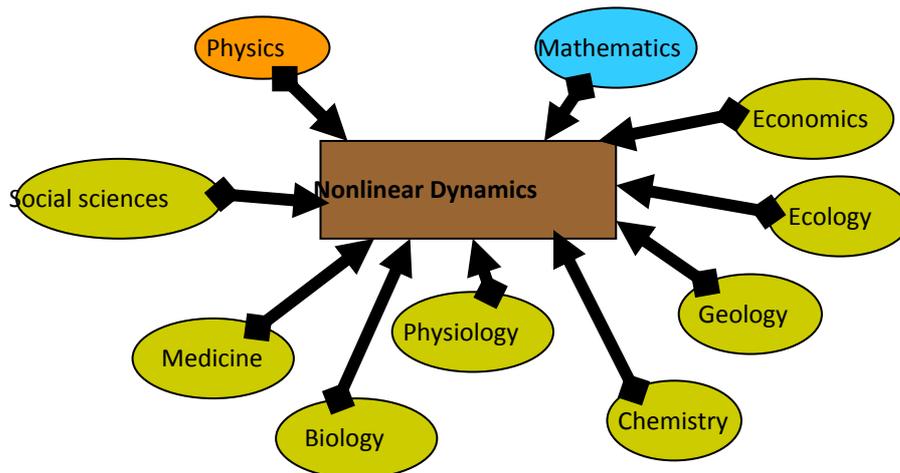


Fig. 1. Diagram illustrating the meaning of the concept interdisciplinary in the definition of nonlinear dynamics

The main objects of investigation in nonlinear dynamics are the processes and phenomena occurred in the environment. On the basis of experimental data obtained by scientists of different specializations nonlinear dynamics constructs the models of them [2]. Several models concerned to the different fields of science are listed bellow.

Ecology (models of the population size – Maltus and Ferchulst models; fishery model; predator-prey model – Lotka-Volterra model; competition models; predator-prey-food model; cellular

automats: life game, water torus, linear automata, cellular automata modeling the crowd movements etc.);

Biology and evolution theory (models of biological species; evolutionary models; predator-prey models etc.);

Physiology and medicine (energy model of heart, oscillating model of cardiac muscle, blood as nonlinear media, respiration models, Cheyne-Stokes [tidal] respiration; models of the renal blood flow; brain models etc.);

Economics (model of coexistence of manufacturers and managers; nonlinear Weidlich models; Gudwin models of economics cycles; models of the price fixation; models of seller and customer interactions; models the price dynamics etc.);

Social sciences (models of the war operations; epidemic models; theories of the population growth etc.);

Geology (contamination models; models of the processes in atmosphere; models of soil erosion; landslip models etc.);

Chemistry (models of chemical reactions; models of the concentration variations etc.);

Physics (models of electronic generators; laser models; communication schemes; models of electron beams etc.).

Mathematics is an apparatus of nonlinear dynamics. In nonlinear dynamics mathematical equations and methods are used for the models analysis. They are:

- Solving of differential equations
- Time series analysis
- Stability theory
- Lyapunov exponents computation
- Fourier transform
- Fourier and power spectrum analysis
- Phase portraits and Poincare map construction
- Fractal dimension computation
- Probability distribution density analysis
- Correlation analysis
- ...

Physical equations and laws are fundamentals of the models in nonlinear dynamics. For instance, principles and equations of classical physics (mechanics, electrodynamics etc.) are frequently used in the process of the construction of the models of nonlinear dynamics. Conceptual apparatus of nonlinear dynamics has several similarities with the language of the theory of oscillations. Its equations and laws are also applicable in nonlinear dynamics.

Constructive parts of nonlinear dynamics

Despite the fact that nonlinear dynamics is a relatively new direction of modern science, it could be divided into several parts. Each of them can be considered as its constructive element (or its basic term). At the same time they possess their own specific terminology. Parts of nonlinear dynamics are diagrammatically shown in Fig.2.

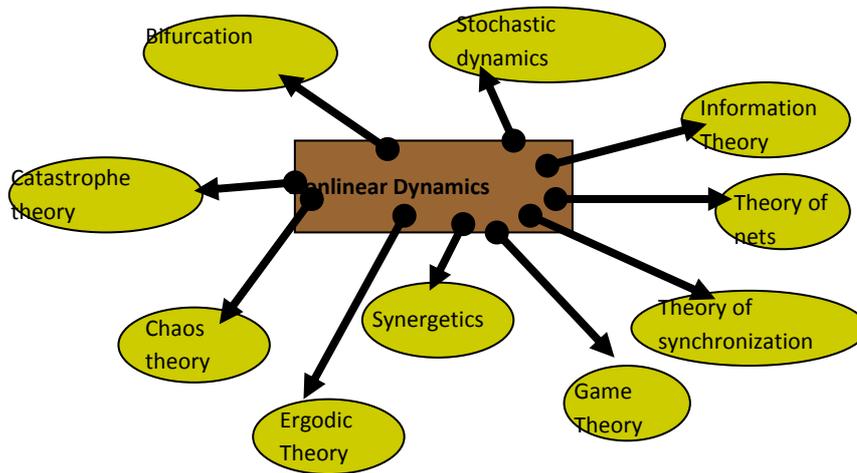


Fig. 2. Diagram illustrating the constructive parts of nonlinear dynamics discipline

Definitions of the main constructive parts of nonlinear dynamics are shown below.

Catastrophe theory, introduced by Thom in the 1960s, is a mathematical formalism for modeling nonlinear systems whose behavior is determined by the actions of a small number of driving parameters. In particular, it applies to systems that undergo either gradual or sudden changes in behavior due to gradually changing forces. It has been applied to many problems in mathematics, physics and the social sciences. Thom called the sudden changes that take place in a system "catastrophes" and developed a theory as a method of analyzing and classifying these changes. Thom's theorem asserts that the stationary state behavior of all systems that have up to four control parameters (or input variables) and two behavior (or output) variables, and which also have an associated potential function, can be described using one of seven elementary catastrophes.

Bifurcation is the splitting into two modes of behavior of a system that previously displayed only one mode. This splitting occurs as a control parameter is continuously varied.

Ergodic theory is a branch of mathematics that uses statistical concepts to describe average properties of deterministic dynamical systems.

Synergetics refers to what can loosely be called the "European" (vice US) approach to the study of complex systems. Consider a complex system (that is, a system composed of many individual parts) that is controlled from the outside in some manner by a control parameter (say, the system is driven by a constant influx of energy and/or matter). As the control parameter is changed, the system's state can become unstable and be replaced by a new state characterized by particular kinds of spatial, temporal or functional structures. Synergetics consists of strategies of describing what happens when the macroscopic state of systems undergoes a qualitative change. More colloquially, "synergy" is used to refer to how the action of two or more entities ("parts") can achieve an effect that cannot be achieved by any of the parts alone (see Emergence).

Information Theory. Like the physically primitive notions of mass and energy of a particle, the information content, I , of an arbitrary measurement or message composed of particular symbol sequence, is itself a primitive concept. While the roots of information theory extend back to the definition of the classical entropy of a physical system introduced by Clausius in 1864 and Boltzman's probabilistic re-interpretation of classical entropy in 1896, the mathematical formalism for measuring I is due largely to a seminal 1948 paper by Claude E. Shannon. Within the context of sending and receiving messages in a communication system, Shannon was interested in finding a measure of the information content of a received message. Shannon's approach was to obtain a measure of the reduction of uncertainty given

some a-priori knowledge of the symbols being sent. Suppose we are given N different and a-priori equally likely possible outcomes. A measure of the information gain, I , is obtained by required that I be additive for independent events.

One of the most important constructive parts of nonlinear dynamics is the theory of dynamical systems and bifurcations. Sometimes one says that nonlinear dynamics is a language to talk about dynamical systems. Therefore the basic concepts of just that part would be considered in detail in the next section.

Basic notions of the theory of dynamical systems and its definitions

Speaking about the theory of dynamical systems and bifurcations it is necessary to bring into consideration the concept of dynamical system [3].

Dynamical system is an abstract mathematical system which is a model for several processes or systems of the different kind of nature (biological, physiological, ecological etc.), i.e. dynamical system is an object of investigation in nonlinear dynamics in whole and not in the theory of dynamical systems only.

Dynamical systems can be *dissipative* and *conservative*.

Dissipative systems are dynamical systems that are characterized by some sort of “internal friction” that tends to contract *phase space* volume elements. Phase space contraction, in turn, allows such systems to approach a subset of the space called an *attractor* (consisting of a *fixed point*, a *periodic cycle*, or *strange attractor*), as time goes to infinity.

In contrast to dissipative dynamical systems, *conservative systems* preserve phase space volumes and hence cannot display any attracting regions in phase space; there can be no fixed points, no limit cycles and no strange attractors. There can nonetheless be chaotic motion in the sense that points along particular trajectories may show sensitivity to initial conditions. A familiar example of a conservative system from classical mechanics is that of a Hamiltonian system.

In the definitions mentioned above one can distinguish several basic concepts: phase space, fixed point, periodic cycle, strange attractor etc. They are marked by italic above. All of them can be considered as specific terms of nonlinear dynamics, too.

Phase Space is a mathematical space spanned by the dependent variables of a given dynamical system. If the system is described by an ordinary differential flow the entire phase history is given by a smooth curve in phase space. Each point on this curve represents a particular state of the system at a particular time. For closed systems, no such curve can cross itself. If a phase history a given system returns to its initial condition in phase space, then the system is periodic and it will cycle through this closed curve for all time. Example: a mechanical oscillator moving in one-dimension has a two-dimensional phase space spanned by the position and momentum variables.

Attractor is a stable attracting manifold. It is some sort of internal “friction” that tends to contract phase-space volume elements.

Basin of attraction is the ensemble of points such that if the trajectory starts from them it approaches the attractor.

The following types of attractors are traditionally distinguished in nonlinear dynamics.

- *Fixed point* is a stationary solution, no movements take place.

- *Limit-Cycle* is an attractor describing regular (i.e. periodic or quasi-periodic) temporal behavior.
 - *Quasiperiodic orbit* is a periodic solutions with at least two incommensurable frequencies (i.e., the ratio of the frequencies is an irrational number).
 - *Strange attractors* describe a form of long-term behavior in dissipative dynamical systems. A strange attractor is an attractor that displays sensitivity to initial conditions. That is to say, an attractor such that initially close points become exponentially separated in time. This has the important consequence that while the behavior for each initial point may be accurately followed for short times, prediction of long time behavior of trajectories lying on strange attractors becomes effectively impossible. Strange attractors also frequently exhibit a self-similar or *fractal* structure.
 - *Fractals* are geometric objects characterized by some form of self-similarity; that is, parts of a fractal, when magnified to an appropriate scale, appear similar to the whole. Coastlines of islands and continents and terrain features are approximate fractals. The *strange attractors* of nonlinear dynamical systems that exhibit *deterministic chaos* typically are fractals.
- The notion of “strange attractor” is associated with the concept of “deterministic chaos”.

Deterministic chaos refers to irregular or chaotic motion that is generated by nonlinear systems evolving according to dynamical laws that uniquely determine the state of the system at all times from a knowledge of the system's previous history. It is important to point out that the chaotic behavior is due neither to external sources of noise nor to an infinite number of degrees-of-freedom nor to quantum-mechanical-like uncertainty. Instead, the source of irregularity is the exponential divergence of initially close trajectories in a bounded region of. This sensitivity to initial conditions is sometimes popularly referred to as the “butterfly effect”, alluding to the idea that chaotic weather patterns can be altered by a butterfly flapping its wings. A practical implication of chaos is that its presence makes it essentially impossible to make any long-term predictions about the behavior of a dynamical system: while one can in practice only fix the initial conditions of a system to a finite accuracy, their errors increase exponentially fast.

There are different scenarios of transition to chaos, i.e. by the period doubling cascade, through intermittency, by the destruction of the quasi-periodicity and others. Each of them could be considered as a specific area of the theory of dynamical systems having its own conceptual apparatus. Hence, the list of basic concepts of nonlinear dynamics can be proceeded to infinity only in this field. Therefore one can say that conceptual apparatus of nonlinear dynamics is quite a rich and such a discipline deserves its own specific glossary.

Conclusions

In present paper several basic concepts of nonlinear dynamics have been considered. We have shown that conceptual apparatus of nonlinear dynamics has been permanently enriched because the number of its constructive parts has been also increased. Each specific part contains a number of specific terms inherent only to that specific discipline. Therefore one can conclude that nonlinear dynamics possess its own specific glossary which is quite a big one. All arguments mentioned above lead to the conclusion that nonlinear dynamics has a far-reaching importance and its glossary would be permanently increased.

References

1. <http://monet.unibas.ch/~elmer/pendulum/nldyn.htm>
2. A.A. Koronovskii, D.I. Trubetskoy. Nonlinear dynamics in action: how the ideas of non-linear dynamics penetrate into ecology, economy and social sciences. Second Edition. Saratov: State Educational and Scientific Center “College” Press, 2002. 324p. (Russian version).
3. <http://www.cna.org/isaac/Glossb.htm>

Несколько уроков истории светолечения

Медведев Б.А., Стольниц М.М., Янина И.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

В статье кратко рассмотрена история светолечения. Сопоставлена хронологическая таблица достижений фототерапии и развития представлений о природе света с древности до современности, выделены и охарактеризованы основные этапы. На ряде примеров показана необходимость внимательного анализа особенностей развития фототерапии в прошлом для правильного определения направлений будущих исследований. Сформулирован ряд нерешенных проблем использования света в медицине.

Введение

Гелиотерапия, фототерапия... Греческие корни этих слов, недвусмысленно говорят нам об античных истоках практики светолечения, хотя первые известные упоминания об этом методе лечения связаны с Древним Египтом и Индией и на тысячу лет старше эпохи расцвета древнегреческой цивилизации. С тех пор фототерапия переживала тысячелетия забвения, века застоя и десятилетия стремительного развития.

Последние 30-40 лет характеризуются лавинообразным ростом научных исследований (тысячи публикаций в год) в области фото- и лазеротерапии, применяемых в клинической и амбулаторной практике лечения уже почти всех систем и внутренних органов человека. Прогресс несомненен, но он был бы еще более впечатляющим, если бы фототерапия успевала за развитием представлений о природе света, механизмах его воздействия на живые организмы. Однако здесь есть и оборотная сторона - поспешность, связанная с коммерциализацией научных исследований, стремление быстрее выйти с ними на рынок новых медицинских технологий, короткий срок, разделяющий лабораторное исследование и его использование в клиниках. Последнее настораживает и потому, вновь обращает наше внимание на афоризмы Гиппократов: « Не навреди» и «Исцеление – это дело времени, но иногда это также дело возможности».

Именно в связи с этим, во избежание врачебных ошибок – с одной стороны, и упущенных возможностей - с другой, представляется актуальным обращение к истории не только фототерапии, но и к истории развития физических представлений о главном инструменте – о свете.

Хронологический анализ таблицы развития фототерапии

В истории фототерапии можно выделить, на наш взгляд, три основных этапа:

Первый - самый длительный, охватывает период с XVI века до нашей эры до середины XIX века нашей эры. Характеризуется наличием единственного источника света – Солнца («фототерапия» ≡ «гелиотерапия»), случайными находками светолечебных процедур и исключительно эмпирическим методом их обоснования.

Второй – с середины XIX века до середины XX века. Характеризуется созданием первых искусственных источников света (дуговых ламп и ламп накаливания), сравнимых по силе воздействия на организм с солнечным светом, но обладающем частично контролируруемыми параметрами излучения, началом систематического поиска методов лечения и их теоретического обоснования. На этом этапе, прогресс в области фототерапии отмечен трудами Нильса Финзена, удостоенного Нобелевской премии по физиологии и медицине «за метод лечения заболеваний, особенно волчанки, с помощью концентрированных световых лучей», а также с открытием кислородзависимой фотодинамической реакции при изучении эффектов света и красителей на парамеции и первым сеансом фотодинамической терапии больному раком кожи в 1902 году.

Третий этап – с середины XX века до настоящего времени. Берёт начало от создания первых оптических квантовых генераторов – принципиально новых источников света. Характеризуется огромным разнообразием источников света с полностью контролируемыми параметрами излучения, зачастую превосходящими солнечное по действию на организм, хорошо развитой системой разработки и тестирования лечебных методик и наличием мощной теоретической базы для их обоснования.

Удобным способом для наглядного представления и анализа исторических данных являются хронологические таблицы. Такая таблица была составлена в ходе работы над данной статьёй (см. Таблицу)

Авторы отдают себе отчёт в том, что данные, представленные в хронологической таблице не полны, да и не могут быть отображены полностью в рамках одной статьи. Тем не менее, не смотря на указанную фрагментарность, обзор таблицы позволяет обнаружить ряд закономерностей:

1. На первом этапе отсутствует корреляция между развитием представлений о природе света и светотехникой – с одной стороны, и практикой фототерапии с другой. В частности:

– Во времена античности развитие фототерапии опережало развитие оптики, а некоторые взгляды на природу света (например, «лучи зрения» Эмпедокла), могли бы даже повредить применению света в медицине. Однако использование зеркал в гелиотерапии было вполне возможно и оправдано, но осталось нереализованным.

– Почти 200 лет - с открытия Ньютоном явления дисперсии света вплоть до последней трети XIX века - в практике фототерапии не использовались видимое излучение различных узких спектральных диапазонов.

– Открытие в конце XVIII века ультрафиолетового излучения могло немедленно привести к разработке более эффективных режимов гелиотерапии, однако это произошло только через 100 лет.

2. На втором этапе время между открытиями в оптике и их применением в фототерапии значительно сократилось. Так дуговые лампы и лампы накаливания стали широко применяться менее чем через 20 лет после изобретения. Однако и в это время ряд возможностей оказались упущенными:

– Со времени разработки надёжных способов получения поляризованного света в начале XIX века и до создания лазеров не было попыток исследования влияния поляризованного света на человеческий организм.

– Никак не отразилось на практике фототерапии второй половины XIX века открытие электромагнитной природы света.

Обсуждение

Какие же уроки может извлечь исследователь в области биомедицинской оптики из истории фототерапии и истории развития представлений о природе света? Думая об ответе на этот вопрос, невольно возвращаешься к мысли Паскаля: «Истина так нежна, что чуть только отступил от неё, впадаешь в заблуждение; но и заблуждение это так тонко, что стоит только немного отклониться от него, и оказываешься в истине»... Мы полагаем наиболее значимыми следующие уроки:

Изучение и систематизация эпизодов прошлого науки – в том числе фототерапии – позволяет определить современные тенденции и направления будущих исследований.

Незнание фундаментальных закономерностей о механизмах взаимодействия света с биологическими объектами, или неправильные представления о них, могут привести как к задержке на многие годы развития новых методов лечения, так и неоправданно быстрому внедрению в клиническую практику потенциально опасных методик. Исследователь в области лазерной терапии не в праве, (поскольку дело касается человека), быть во власти эмпирической стихии, с другой стороны, он должен обладать, как иммунитетом к непогрешимости, общепризнанных представлений о природе света и механизмам взаимодействия света с биологической тканью *in vivo*, так – и разумным скепсисом к новым идеям и гипотезам.

В качестве примеров перечислим некоторые области современной фототерапии, ситуация в которых, возможно, аналогична описанным при анализе таблицы:

1. До сих пор не выяснены вопросы проявления специфических свойств лазерного излучения (монохроматичность, когерентность, поляризация) при его использовании в фотобиологии и фототерапии. Научные дискуссии здесь далеки от своего завершения.

2. Возникновение хронобиологии и хрономедицины в 60х гг. XX века пока не оказали существенного влияния на практику фототерапии. Так, неясно, не приводит ли использование импульсного режима лазерного облучения поражённых тканей к сбою биологических ритмов человека? Не следовало бы для оптимизации процессов фотодинамической терапии учитывать биологические ритмы на внутриклеточном, клеточном, тканевом и организменном уровнях?

3. Открытие сверхслабого излучения биологических объектов (А.Г. Гурвичем, 1934 г.) и регистрация физических полей человека в ИК и видимом диапазоне (Ю.В. Гуляевым и Э.Э. Годиком, 1970 – 1980 гг.) не привели к изменению представлений о «пороговом» характере воздействия света на человека.

Актуальными представляются следующие вопросы:

1. Мог бы опыт, накопленный за историю светолечения, насчитывающую более 3,5 тысяч лет, внести коррективы в разработки современных методик лазеротерапии?

2. Не затеяют ли успехи в области лазерной терапии весьма скромные результаты фундаментальных исследований механизмов взаимодействия света с биотканью в режиме нано-, пико- и фемтосекундных импульсов?

Резюмируя вышесказанное, мы представляем проблематику последующих исследований в направлении лазерной хронотерапии, что может дать положительный импульс, как для поиска алгоритма решения фундаментальной проблемы управления клеточной пролиферацией и апоптозом, так и для прогресса в области фотодинамической терапии онкологических больных.

Авторы надеются, что обсуждение затронутых в статье проблем стимулирует разработку свежих идей и новые фундаментальные и прикладные исследования в области фототерапии.

Эпоха времени	Страны, медицинские центры	Время	Развитие представлений о свете	
События, исследования и открытия			Страны, исследовательские центры	События, исследования и открытия
Становление фотомедицинских процедур: лечение базильонного (фотодиагноза) оспов мана (витамины) (Эбертской пещеры, светлораши индийской книги «Айяна Веда» [1,2])	Древняя Индия	XVII в. до н.э.		
Лечение витамизом с использованием природных фотосенсибилизаторов (морковной и последующей им слезы [3])	Древний Египет	VII в. до н.э.		
Зарождение гелиотерапии (Гинисрат [4,5,6])	Древняя Греция	VI-V в. до н.э.	Древняя Греция	Пифагор: Первые представления о природе света.
		IV в. до н.э.	Древняя Греция	Аристотель: Наступающие явления преломления света.
		III в. до н.э.	Древняя Греция	Евклид: Закон преломления и отражения света и закон отражения. Восточноевропейская геометрическая оптика.
		I-II в.	Древний Рим	Клавдий Птолемей: Экспериментальное исследование явления преломления света.
В буддийской литературе и в китайских документах упоминается Растения асудуба (асудубан нартепа (фурокунаринга)), как средство для лечения витамизом [7]	Индия и Китай	II-X в.		
Появление самостоятельного видения света (Авиценна [8])	Иран, Средняя Азия [8]	XI в.		
		X-XI в.	Иран, Египет	Абу Али Хайям (Аль-Хазен), Тахрир трактата, описание методов зрительного избрания света (описание луча, использованного в оптической линзе).
Становление лечения витамизом пчелиной из меда и воска света "Апифа" (Апифа мафиз содержат различные нартепа) и пребыванием на ярком солнечном свете в течение 1-2 ч (Эйн. Это Битур в томе "Mafizab Al-Afviya" [3,7])	Египет	XIII в.	Нюрнберг, Германия	Эрasmus Витенский (Витенский): Систематизация знаний по оптике (Трактат по оптике).
		XV в.	Флоренция, Италия	Лепорто ди Винчи: Развитие представлений о природе света, описание методов исследования.
		XVI в.	Лейденский ун-т, Голландия, Ун-т в Мессине, Италия	В. Степану: Экспериментальное открытие закона преломления света Ф. Маркони: Трактат по оптике.
		ок. 1621 г.	Неверская аптека (Амну), Франция	Р. Давид: Идея зрительного восприятия света (доказательство закона преломления ("Дисциплина") Франция)
		1665 г.	Лейденский ун-т, Евангелия Каттея иезуитов Италия	Ф. Гримальди: Открытие явления дифракции света, экспериментальные исследования природы света («Физическая наука о свете, цветах и радуге»)
		1669 г.	Коллегиумский ун-т, Дания	Эрasmus Бартолин: «Становление кристаллического света, которое сопровождается удивительными и странными явлениями»
		1690 г.	Лейденский ун-т, Италия, Лондон, Англия	Х. Гюйгенс: "Трактат о свете". И. Ньютон: Корпускулярная теория о природе света.
			Лондонский ун-т, Англия	Р. Гук: Идея о волновой природе света.

<p>Первая на фотод физическим методом лечения и лекарственной терапии (Э.Э. Эйвальд [9])</p>	<p>Книжечный или-т ветхий журнал Елены Павловой, Петербург, Россия</p>	<p>1885 г.</p>	<p>Базельский ун-т, Швейцария, И. Бальмер Открытие спектральной серии в спектре атомов водорода; Ун-т Мюнхена, Германия В. Рейнголь. Открытие рентгеновского излучения; Берлин, Германия Генрих Герц, Открытие явления фотоэффекта.</p>
<p>Несколько новых ламп накаливания в медицинской практике, в частности применяемые лампы из синего стекла (А.В. Мухоморов [4,5])</p>	<p>Россия</p>	<p>1890-1895 г.</p>	<p>Мюнхенский ун-т, Германия В. Вильгельм Зоммерфельд Вывод</p>
<p>Основы Светотерапии ун-т. Статьи по воздействию света, применяемого на бактерии. Способ для лечения многих болезней желудочно-кишечного тракта (Людвиг Фиксман). Нобелевская премия по физике и медицине в 1902 г. за открытие явления фотоэффекта, а также за открытие рентгеновского излучения [46]</p>	<p>Копенгаген, Дания</p>	<p>1895 г.</p>	
<p>Открытие катарактальной фотохимической реакции при изучении эффекта света и катаракты (Готфрид Гартманн, Н. Гартманн, O'Rand [1011,1215])</p>	<p>Фармакологический институт Мюнхенского ун-та, Мюнхен, Германия</p>	<p>1896-1899 г.</p>	
<p>Светотерапевтическое отделение Академической хирургической клиники (Н.А. Вильямов [4])</p>	<p>С.-Петербург, Россия</p>	<p>1897-1898 г.</p>	
<p>В.М. Бейтерев, «Светотерапия в лечении кератитах и блефаритах» [4]</p>	<p>Всесоюзная академия, С.-Петербург, Россия</p>	<p>1899 г.</p>	<p>Иркутский университет, Москва, Россия П.Н. Лебедев. Исследования явления давления света на твердые тела.</p>
<p></p>	<p></p>	<p>1900 г.</p>	<p>Ин-т Вильгельма Кайзера, Берлин, Германия М. Планк. Объяснение спектра теплового излучения. Квантовое представление о природе излучения</p>
<p>Разработка метода лечения по способу Фиксмана и его модификация (вид язвочки на губе) на лице размером от булавочной головки до ладони (Б.Е. Германов [4])</p>	<p>Ин-т экспериментальной медицины, Москва, Россия</p>	<p>1901 г.</p>	<p>Корнелльский университет, Италиа Закон Релея-Джинса (Дж. Релей, Джеймс Джинс) Дж. Джинс</p>
<p>Первый сеанс ФДТ восточным методом. В качестве фотосенсибилизатора использованы аэрин (Н. Гартманн, Н. Лейстер [10,14])</p>	<p>Фармакологический институт Мюнхенского ун-та, Германия</p>	<p>1902 г.</p>	<p>Ун-т Мюнхена, Германия В. Рейнголь. Нобелевская премия по физике за открытие излучения квантовомеханическим</p>
<p>Исследования влияния света на биохимический состав тканей (Г.Н. Свечников [4])</p>	<p>Светотерапевтическое отделение при Академической хирургической клинике профессора Н.А. Вильямова в г. С.-Петербург, Россия</p>	<p>1903 г.</p>	

<p>Снижение порога чувствительности пелены биологического рода моты с помощью УФ (H. Tarré, H. Leclercq, <i>Ultraviolet light and its effect on the sensitivity of photographic emulsions</i> (французский журнал) (H. Tarré, A. Kallé, II, 15, 16)</p>	<p>Фармакологический институт Мюнхенского университета, Германия</p>	<p>1904 г.</p>	
<p>Создание ртутно-кварцевой лампы для местного облучения (Bromberg) и для общего облучения (K. Eissler)</p>	<p>Штутгартский институт лазера, Австрия</p>	<p>1905 г.</p>	<p>Ин-т Вильгельма Кайзера, Берлин, Германия</p>
<p>Первый Международный конгресс по физиотерапии</p> <p>Первое собрание о фототерапевтической азиатской форме (W.H. Ashman, II, 17, 18), впервые было использовано действующие лампы с ртутью на человеческой коже (F. Meyer-Ewert, 1909)</p>	<p>Львен Фуртвалл</p> <p>Фармакологический институт Мюнхенского университета, Германия</p>	<p>1906 г.</p>	
<p>Нобелевский премия по физике и математике «за работу по дифракции света» (французский А. Гюйссен)</p>	<p>Кафедра физиологической оптики, Стокгольм, Швеция</p>	<p>1907 г.</p> <p>1908 г.</p>	<p>Школа прикладных наук, Кембридж, США</p> <p>А. Майкельсон. Нобелевская премия по физике за практические и теоретические открытия в спектроскопии и интерференции света с помощью дифракции</p>
<p>Интенсивные исследования по ртутным Ионизациям 8-метоксиортокреола для лечения псориаза (L)</p>	<p>Египет</p>	<p>1911-1916 гг.</p>	<p>Конвенция, Кембридж, Манчестер</p> <p>Ин-т Вильгельма Кайзера, Берлин, Германия</p> <p>Н. Бор. Модель атома Бора (1913 г.)</p> <p>А. Эйнштейн. Гипотеза индукции квантов света</p>
		<p>1911-1916 гг.</p>	<p>Мюнхенский университет, Германия</p> <p>В. Вих. Нобелевская премия по физике за открытие явления тонкой структуры</p>
		<p>1918 г.</p>	<p>Ин-т Вильгельма Кайзера, Берлин, Германия</p> <p>М. Планк. Нобелевская премия по физике за открытие «кванта действия»</p>
		<p>1921 г.</p>	<p>Ин-т Вильгельма Кайзера, Берлин, Германия</p> <p>А. Эйнштейн. Нобелевская премия по физике за... открытие закона фотоэлектрического эффекта</p>
<p>Показана наибольшая чувствительность к УФ лучам эпителиальной ткани и её производных (A.V. Razumov (4, 23))</p>	<p>Патологоанатомическое отделение Гос шта физиотерапии Наркомздрав РСФСР</p>	<p>1922-1927 гг.</p> <p>1930-1939 гг.</p>	<p>Ин-т Дж. Вашингтона, Сент-Луис, США</p> <p>Париж, Франция</p> <p>Конвенция, Кембридж, Манчестер</p> <p>Грэффити Лейпцигского университета, Германия</p> <p>Копенгагенский университет, Дания</p> <p>Физический институт АН СССР</p> <p>Бюро по энергетическим институтам Мэрикетт, Франция</p> <p>А. Камптон. Эффект Комптона</p> <p>Луи де Бройль. Концепция корпускулярности света и дуализма.</p> <p>Н. Бор. Нобелевская премия по физике за заслуги в изучении структуры атомов и искусственного излучения</p> <p>В. Гейзенберг. Составленные неопределенности Гейзенберга.</p> <p>Ленинградский университет имени Г.Романа, С.П. Мандельштам (Г.С. Ландберг)</p> <p>В.А. Фабрикант. Кванта электричества, условия света и света в квантовой механике и в теории квантовой механики</p>
		<p>1934 г.</p>	<p>Гаврицкий университет, Симферополь, Украина</p> <p>А.Г. Гурвич. Обнаружение сверхкороткого излучения биологических объектов</p>

Эффективное лечение боли термическим воздействием (И. П. Федоров [4])	Пермский медицинский ин-т, Пермь, Россия	1943, 1944 гг.	
Впервые был получен гематоксифрин (Hrd) (S. Schwartz, [23])	Юниверситет Майо, США		Физический ин-т им. П.Н. Лебедева (ФИАН), Москва, Россия Свеченко Вавилова-Черенкова (С.И. Вавилов, П.А. Черенков)
Флуоресцентная диагностика (R.L. Lipson, E. J. Bailes [10,23])	Department of Surgical Oncology, The University of Texas M. D. Anderson Cancer Center, Houston, USA	1952-1960 гг.	Institute for Defense Analysis, Кэтобийский ин-т И. Фрэнк, И. Тамм, П.А. Черенков. Нобелевская премия по физике за обнаружение и объяснение свечения Черенкова.
Международный симпозиум по физиологическим часам	Coff-Spring-Harbor, USA	1952-1960 гг.	МЭИ, Берм, США Создание лазеров (Чарльз Таунс, Н.Г. Басов, А.М. Прохоров)
Первое описание фотодинамической деструкции раковой опухоли (R.L. Lipson, Gray M. J., Bailes E. J. [10,24])	Department of Surgical Oncology, The University of Texas M. D. Anderson Cancer Center, Houston, USA	1962 г. 1964-1974 гг.	ГСЭИ им. С.И. Вавилова, Москва, Россия Ю.Н. Демкин. Препараты метаболитов географии с тяжёлыми металлами в среде. Кафедра общей физики и атомных процессов, МГУ, Москва, Россия Развитие квантовой оптики, исследование параметрических процессов в оптике. Создание перестраиваемых лазеров (Р.В. Хохлов, С.А. Ахметов).
Использование гелий-неонового лазера в качестве стимулятора физиологических процессов (Виталий В.М. [4])	Восточно-Казахстанский гос. ин-т им.Сарыжа Аманжолова, г.Усть-Каменогорск, Казахстан	1964-1974 гг.	МГУ, Россия, Москва Д.Н. Клышкис Председатель и обнаружение явления спонтанного параметрического рассеяния света.
Лазерная терапия ионизируется для лечения рака и лев (Bester E., Колупев В.Н. [4]).	Swedish Laser Medical Society, СТОМУ, София, Румыния		Компания Тэксин-Наутил, Вельсбрюквилл Деннис Габор Нобелевская премия за изобретение голографического метода записи информации.
Лечение болезней неосновки и суставов (Мако Л.А., Бурев Е.А. [4])	Ин-т физической медицины, Москва, Россия	1971-1983 гг.	Институт радиотехники и электроники (ИРЭ) лаборатория ИРЭ АН СССР Регистрация физических полей человека в ИРЭ и видимый диапазон (Ю.В. Гуляев, Э.Э. Годик)
Использование ФДТ для лечения злокачественных опухолей (В.Н. Дригант, Л.Б. Платонова, Г.М. Лопотинков [35], Каллан М.А. [49]); мочевого пузыря (J.F.Kelly [25]); колки (T.J. Dougherty [10, 26, 27]); лёгких (Hayata Y., Kato H., Koyama C. [28]); молочной железы (Wei R. Chen [47, 53, 59])	HBM med радиация РАМН, Обнинск; Катонская обсерватория; Comprehensive Cancer Center, Birmingham, Alabama; Roswell Park Cancer Institute Buffalo; New York; American College of Chest Physicians; Филлиппиния; University of Central Oklahoma, Edmond, Oklahoma, USA	1976-1998 гг.	Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New York, USA А. Чайковец. Всплесковые светодиоды

<p>стимулирует образование аморфных форм мисорафа (Karu T.),</p> <p>активизирует мемб., восстанавливает фазационную функцию нейтрофилов и их предшественников (Young S.) [4]</p>	<p>Low Technology Centre, Academy of Sciences USSR, Moscow Region, Russia;</p> <p>Clinical Research Unit, Department of Ophthalmics and Tropical Diseases, London School of Hygiene and Tropical Medicine, UK</p>			
<p>Разработка и многоцелевое использование фотосенсибилизаторов</p> <p>1) мисорал-лазеротерапия (MACE) (L'Eschne, Z. Swida, B. Buntgen [3])</p> <p>2) фотон (Photobin) (A. F. Murgens [7])</p> <p>3) фотон (Photobin) (H. Bergmann [8])</p> <p>4) фотон (Photobin) и фотон (Photobin) (M. S. [9])</p> <p>Научные фотосенсибилизаторы мисорал-лазеротерапии (L'Eschne, Z. Swida, B. Buntgen [3])</p> <p>Теоретическое представление о механизме фотосенсибилизации, определение ее от внешнего реакционного механизма (L'Eschne, E. H. [4])</p>	<p>DFG-Gesellschaft für Forschung und Förderung, Universität Konstanz, Konstanz, Germany</p> <p>Mitsubishi an Institute of Science and Technology, Tokyo, Japan</p> <p>HEI, мед. университет РАМН, СПб, Санкт-Петербург, Россия</p> <p>Львовский ун-т, Львов, Россия</p>	1985-1988 гг.		
<p>Бактерицидное действие ФДТ (L. Malyk, H. Nakanishi, J. Nishimura Y. [30, 45], S. Devanathan [31])</p>	<p>Department of Chemistry, Yonsei Christian University, Yoidong, Yoido, Korea;</p> <p>Biochemistry and Molecular Biophysics and Chemistry, Univ. Arizona, USA</p>	1990-1995 гг.	San Jose, California, USA	Международная конференция: Photonics West Biomedical optics
<p>Исследование структурной асимметрии у симметричных вазомоторных мисорал-лазеротерапии (Malyk V. A., Koshchik S. A., Denisov N. N., Tomsk [4])</p> <p>Wei R. Chen, Robert L. Adams, Raoul Carubelli and Robert E. Nordquist [47]</p> <p>Структура Мембранной Ассоциации по Лазерной терапии – The World Association for Laser Therapy (WALT) [8]</p>	<p>Катланской государственной университет, Катланов, HEI, институт Томского научного центра СО РАМН, Томск, University of Central Oklahoma, Edmond, Oklahoma, USA</p> <p>Бразилия, Кохинан</p>	1991-1996 гг.		

Исследование механизмов изменения в биотканях в зависимости от частоты лазерного излучения (Бережкова О.Ю., Калитин М.А., Степанов В.А. [55])	Медико-лабораторный радиологический научный центр РАМН, Обнинск, Россия			
Клеточные действия на эритроциты лазерного излучения (НННН) на органолептическом уровне (участие биохимических элементов НННН) (В.В. Черныш, В.Е. Кузнецова, С.И. Эйндорф, М.А. Калитин, Е.И. Зорь, участие в работе по данному направлению Бунин В.П., Новиков И.А., Степанов В.М. [42])	Газ. лабораторный ин-т, Капур, Мадхьян Прадеш, Индия; Мадхьян Прадешский университет, Бомбай, Индия	1992г.		
Взаимодействие НННН на организм при острой лучевой болезни (Хитенко С.В., Мотыжков С.В., Алексеев Е.П. [41]), на структуру биосидеритов (Бриль Г.Е., Петровский В.И., Житкевич Э.А., Силицкий Н.И., Мартынов П.А. [43])	Сыктывкарский медицинский институт, Россия; Сыктывкарский филиал института радиологии и теледиагностики РАИ, ГТО «Физмедцентр», Россия	1994-1995 г.г.		
Установка взаимосвязи фотосенсибилизации безоблучаемых вирусов, включая ВИЧ, с применением метилксенонового света (Mokry H., Lam Dreacht B., Seitz A. [38])	Freiburg, Basel, Германия	1994-2000 г.г.	МГУ, Москва, Россия	ННН Кортева Леоновская премия за создание метода непрерывной амниотической стимуляции
Клиническое применение ФДТ для лечения рецидивирующего наклитомантуса сердца (M. Skibovitz, [50]), при злокачественных двенадцатиперстной кишки (А.Отарекко [59])	Long Island Jewish Medical Center, Нью-Йорк, США; Сибирский центр лазерной медицины, Новосибирск, Россия	1998-2000 г.г.	ИИ-м спектроскопии РАН, г. Троицк, Моск обл., Россия; Кафедра оптики и физики, Саратовский гос. ун-т, Россия	Стивен Чубовский, Кен-Тавордан, Уильям Филлис Нобелевская премия по физике «за создание метода оптической и ультразвуковой стимуляции в медицине» В.С. Леонов Леоновская премия за создание метода оптической стимуляции в медицине «за создание метода оптической стимуляции в медицине» Лунин В.В. Нобелевская премия по физике «за создание метода оптической стимуляции в медицине» Сингачевская премия «за создание метода оптической стимуляции в медицине»
Фотосенсибилизация скунгити (Paul Wood, Kenneth E. Bartels, Ellen B. Davidson, Jerry Finley, Terry W. Lehenbauer, Robert E. Nordquist, and Wei R. Chen [51, 53]). ФДТ рака кожи головы и шеи (Калитин В.И., Калитин М.А. [55]), базально-клеточного рака кожи (Бориславцева-Ипатова Е.В., Калитин М.А., Пискунов Г.В. [54]), активно не злокачественных раков (П.И. Голосных, В.А. Дербяев, А.В. Гейхи, М.А. Магомедов [35])	University of Central Florida, Орландо, США; ГУ Мадхьян Прадешский радиологический научный центр РАМН, Обнинск, Россия; Газ. лабораторный медицинский институт МЭРФ	1999-2005 г.г.		
Низкоинтенсивное лазерное излучение в реабилитации больных хронической обструктивной болезнью легких (А.П. Максимов, А.А. Чейда, Е.Г. Ефимова [56])	ГБОУ ВПО Ивановская государственная медицинская академия Россия	2005г.	Гарвардский ун-т, Нью-Йорк, США	Р. Гляубер, Нобелевская премия по физике «за вклад в развитие теории оптической когерентности».
Экспериментальная ФДТ метастазами В16 с производными тораина Е6 (Калитин М.А., Мардохеева В.П., Сосет Н.И., Мамыкина А.И., Никитина Р.Г., Борева С.В., Мухомолова А.А. [60])	ГУ Медицинский радиологический научный центр РАМН, Обнинск, Россия	2006г.		

Литература

1. El-Mofy A.M. Vitiligo and Psoralens. - Oxford: Pergamon Press, 1968. - 147 p.
2. P. Wyss, Y. Tadir, B.J. Tromberg, U. Haller (eds)// Photomedicine in Gynecology and Reproduction. - Basel: Karger, 2000. - P. 4-11.
3. История развития фотодинамической терапии (<http://www.magicray.ru/RU/lecture/2.html>)
4. История светолечения. (www.argo-shop.com.ua)
5. Шиманко И.И. Светолечение. М.: 1950, с.3-6, 25-33
6. Комарова Л.А. Лечебное и профилактическое применение ультрафиолетовых лучей. Л., Медгиз, Ленингр. отделение, 1958, С. 3-7
7. I.R. Fahmy, H. Abu-Shady// J. Pharm. Pharmacol., 1948, Vol. 21, P. 499-503.
8. Дерматология (болезни кожи). (<http://ztema.ru/abc/dermatology>)
9. 115 лет кафедре физиотерапии и курортологии (<http://www.mmm.spb.ru/МАРО/17/7.php>)
10. Н.И. Pass//Журнал Физической медицины, 1994, №1, с.15-60

11. А.А. Красновский//Материалы IV съезда фотобиологов России, Саратов, 2005, с.94-96
12. H.Honigsmann, G.Jori, A.R.Young (eds)// The Fundamental Bases of Phototherapy, Milano, 1996, P. 265-284.
13. D.S. Rasmussen, G.E. Ward, F.H.J. Figge // Cancer, 1955, Vol. 1, P. 78-81.
14. H. Tappeiner, H. Jesionek// Munch. Med. Wschr., 1903, Vol. 50, P. 2042-2044.
15. H. Jesionek, H. Tappeiner// Dtsch. Arch. Klin. Med., 1905, Vol. 82, P. 223-226.
16. H. Tappeiner, A. Jodlbauer// Dtsch. Arch. Klin. Med., 1904, Vol. 80, P. 427-437.
17. W.H. Hausmann// Biochem Z., 1910, Vol. 30, P. 276-316.
18. W.H. Hausmann// Wien. Klin. Wochenschr., 1908, Vol. 21, P. 1527-1529.
19. F. Meyer-Betz// Dtsch. Arch. Klin. Med., 1913, Vol. 112, P. 476-503.
20. I.R. Fahmy, H. Abu-Shady// J. Pharm. Pharmacol, 1948, Vol. 21, P. 499-503.
21. Утц С.Р. Псориаз, или псориагическая болезнь. Изд-во Саратовского ун-та, 1992, с.54-67
22. Физиотерапия. 1937, №5-6, с. 3-10
23. R.L. Lipson, E.J. Baldes, A.M. Olsen// J. Nat. Cancer Inst., 1961, Vol. 26, P. 1-8.
24. R.L. Lipson, M.J. Gray, E.J. Baldes // Proc. 9-th International Cancer Congress (Tokyo, Japan), 1966, p. 393
25. J.F. Kelly, M.E. Snell// J. Urol., 1976, Vol. 115, Pp. 150-151.
26. T.J. Dougherty// Photochem. Photobiol., 1987, Vol. 46, №5, P. 569.
27. T.J. Dougherty// Seminars in Surgical Oncology, 1989, Vol. 5, P. 6-16.
28. Y. Hayata, H. Kato, C. Konaka et al.// Chest., 1982, Vol. 81, P. 269-277.
29. Н.Д. Девятков, С.М. Зубкова, И.Б. Лапрун и др.//Успехи современной биологии, 1987, Т. 103, С. 31-43
30. Z. Malik, J. Hanania, Y. Nitzan// J. Photochem. Photobiol. B: Biology, 1990, Vol. 5, Pp. 281-293.
31. S. Devanathan, T. Dahl, W. Midden et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1990, Vol. 87, Pp. 2980-2984.
32. И.И. Иванов//Журнал Медицинской Физики, 1991, с. 34-36
33. О.Ю. Воронина, М.А. Каплан, В.А. Степанов//Физическая медицина, 1992, т.2, №1-2, С. 40-50
34. Редакция журнала //Журнал Физической медицины, 2005, т.15, №2, с.6-7
35. П.И. Толстых, В.И. Дербенев, А.В. Гейниц, М.А. Магомедов// Журнал Медицинской Физики, 2005, том 15, №2, с. 57-58
36. Г.В. Чернова, В.Е. Кузьмичев, О.П. Эндебера и др.// Журнал Медицинской Физики, №1, 1994, с. 34-37
37. М.Е. Климанов, М.А. Каплан// Журнал Медицинской Физики, №1, 1994 (<http://www.jfm.ru>)
38. H. Mohr, V. Lambrecht, A. Selz// Immunological investigation, 1995, Vol. 24, P. 73-83.
39. Г.В. Чернова, Н.В. Желнина, М.А. Каплан// Журнал Медицинской Физики, №1, 1995, (<http://www.jfm.ru>)
40. М.Г. Сачек, А.Н. Воронцовский, Е.И. Барановская// Журнал Медицинской Физики, №1, 1995, (<http://www.jfm.ru>)
41. О.В. Халепо, О.В. Молотков, Е.П. Аксенов// Журнал Медицинской Физики, №1, 1995, (<http://www.jfm.ru>)
42. В.П. Булавкин, И.А. Новикова, В.М. Осадчий// Журнал Медицинской Физики, №1, 1995, (<http://www.jfm.ru>)
43. Г.Е. Бриль, В.И. Петросян, Э.А. Житенева и др. // Журнал Медицинской Физики, 1995, №1, (<http://www.jfm.ru>)
44. О.Е. Поповкина, М.А. Каплан// Журнал Медицинской Физики, 1995, №1, (<http://www.jfm.ru>)
45. A. Minnock, D.I. Vernon et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biology, 1996, Vol.3, № 32, Pp. 159-164.
46. Wei R. Chen, Robert L. Adams, Aaron K. Higgins, et al.// Cancer Letters, 1996, №98, Pp. 169-173.
47. Wei R. Chen, Robert L. Adams, Raoul Carubelli and Robert E. Nordquist//Cancer Letters, 1997, №115, P. 25-30.
48. Ю. Алексеев, С. Гладких, И. Иванова и др. // Материалы 2-го Всеросс. симпозиума "Фотодинамическая терапия злокачественных новообразований". - М., 1997, С. 142-144.
49. Редакция журнала.//Журнал Физической медицины, 2005, том 15, №1, с.4
50. M. Shikowitz, A. Abramson, A. Freeman et al. // Laryngoscope, 1998, Vol. 108, № 7, Pp. 962-967.
51. Paul Wood, Kenneth E. Bartels, Ellen B. Davidson, et al.// SPIE, 1998, Vol.3245, Pp. 432-440.
52. П. Толстых, У. Корабоев, А. Шехтер и др. // Лазерная медицина, 2001, том 2, № 5, с. 8-13.
53. Wei R. Chen, Jerry W. Ritchey, Kenneth E. Bartels et al. // Cancer Research, 2002, Vol. 62, Pp. 4295-4299.
54. Е.В. Ярославцева-Исаева, М.А. Каплан, Г.В. Пономарев// Журнал Медицинской Физики, 2005, Т. 15, №1, с.17-22
55. В.Н. Капинус, М.А. Каплан// Журнал Медицинской Физики, 2005, том 15, №1, с.23-31
56. А.П. Манжос, А.А. Чейда, Е.Г. Ефимова // Журнал Медицинской Физики, 2005, том 15, №1, с. 28-30
57. М.Л. Гельфонд// Журнал Медицинской Физики, 2005, том 15, №2, с.31-34
58. М.Л. Гельфонд// Журнал Медицинской Физики, 2005, том 15, №2, с. 41-45
59. Wei R. Chen, Zheng Huang, Mladen Korbelik, et al. // J. of Environmental Pathol., Toxicol. and Oncology, 2006, №25, Pp. 281-291.
60. М.А. Каплан, В.П. Мардынская, Н.И. Сокол и др. // Журнал Медицинской Физики, 2006, Т. 16, №2, с. 9-14
61. A. Chynoweth // Phys. Today, 1976, V. 29, № 5, pp. 28—30, 32, 34