

The background of the image is a microscopic view of plant cells, likely from an onion skin, showing cell walls and internal structures. The image is tinted with a blue hue. Overlaid on this background is the title text in yellow. The title is written in a bold, sans-serif font and is arranged in two parts: a Russian title at the top and an English title below it.

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ

Optical Physics and
»Biophotonics

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИФОТОНИКИ

Материалы 13-ой Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофизике

21 - 24 сентября 2009 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 13 – ой Международной Молодежной научн. Школы по оптике, лазерной физике и биофотонике. – Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2009. – 219 с.: ил

В сборник вошли конспекты лекций и краткие доклады участников 13 – ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, организованной и проведенной в Саратове в сентябре 2009 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.

Под редакцией:
профессора, доктора ф. – м. н. В.В. Тучина
доцента, кандидата ф. – м. н. Г.В. Симоненко

*Международная молодежная научная школа проведена при финансовой поддержке
РФФИ (грант 09-02-01406-з) и
Научно – образовательного центра Саратовского государственного университета
(грант CRDF RUX0-006-SR-06-BG9206)*

*Издание осуществлено при финансовой поддержке Научно – образовательного центра Саратовского
государственного университета (грант CRDF RUX0-006-SR-06-BG9206)*

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Работа выполнена в авторской редакции
Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ

Материалы 13 – 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 112.2009. Формат 60×84 ½. Бумага офсетная
Гарнитура Times New Roman Суг. Печать офсетная. Усл. Печ. Л. 48,83(49)
Тираж 100. Заказ № 019

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

ISBN 978 – 5 – 98116 – 102- 5

© Саратовский государственный университет, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММНЫЕ КОМИТЕТЫ XIII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ОПТИКЕ, ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ И БИОФОТОНИКЕ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СТУДЕНТОВ	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	8
БИОФОТОНИКА И БИОФИЗИКА	10
Влияние фотодинамического воздействия на противораковый иммунитет <i>О.Г. Исаева, В.А. Осипов</i>	10
Тепловизионный анализ variability температуры конечностей в состоянии покоя и в процессе проведения окклюзионной пробы <i>Д.А. Усанов, А.В.Скрипаль, А.А. Сагайдачный</i>	13
Новые возможности КВЧ-терапии при использовании сочетанных видов воздействия <i>И.А. Чесноков, Е.П. Ляпина, Н.И. Синицин, В.А. Елкин, Г.В. Шляхтин, Н.А. Бушуев, Я.Е. Анисимов, О.Е. Бабиченко</i>	19
Влияние динамической электростимуляции на аккомодационные способности глаза человека <i>В. В. Бакуткин, В. Ф. Киричук, Э. В. Кузнецова</i>	21
Использование наночастиц и фотосенсибилизаторов при фотодинамическом воздействии на бактерии рода <i>Staphylococcus</i> <i>Е.С. Тучина, Н.М. Абаева</i>	27
Математическая обработка цифровых фотографий реакции агглютинации эритроцитов <i>in vitro</i> <i>В.А. Дубровский, А.А. Долмашкин</i>	32
Применение кросс-корреляционного анализа для регистрации потоков эритроцитов человека и их иммунных комплексов <i>in vitro</i> <i>Ю.А. Ганилова, В.А. Дубровский, С.С. Ульянов</i>	36
Статистическая обработка цифровых фотографий как метод анализа фотодинамической деструкции жировой ткани <i>in vitro</i> <i>В.В. Тучин, В.А. Дубровский, И.Ю. Янина</i>	40
Система измерений линейных размеров объектов при эндоскопических исследованиях, использующая для калибровки лазерный пучок <i>Л.М. Дулькин, В.К. Салахутдинов, Д. Дорошенко, Е.А. Сиваченко</i>	45
Влияние иммерсионного просветления на фрактальную размерность нормальной и патологически измененной ткани <i>П. С. Ерохин</i>	47
Лабораторная модификация люминесцентного микроскопа МИКМЕД – 2 для поляризационного анализа <i>Г.В. Симоненко</i>	51
Исследование кристаллизовавшейся биологической жидкости методом низкокогерентной полнопольной интерферометрии <i>А.Л. Кальянов, В.В. Лычагов, Л.И. Малинова, А.А. Пайзиев, В.П. Рябухо</i>	52
Медицинская визуализация и терапия с использованием индоцианина зеленого <i>В.А. Бочко, Я.Т. Аландер, В.В. Тучин, И.Ю. Янина</i>	56
ВОЛНОВАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ОПТИКА	63
Спектральные характеристики одномерных фотонных кристаллов на основе структур кремний - жидкий кристалл <i>В.Ф. Названов, С.Е. Койнов</i>	63
Эффекты, подобные квантовой телепортации и superluminality при распространении оптических импульсов в среде с комбинированной нелинейностью <i>В. А. Трофимов, О.В. Матусевич, Т.М. Лысак</i>	65
Модификация плазмонапыленных гидроксиапатитовых покрытий лазерным излучением <i>В.А. Папшев, В.Н. Лясников, Е.Л. Сурменко, В.И. Кочубей, В.В. Галушка, А.М. Захаревич, А.С. Красников</i>	73
Спекл-коррелометрия полного поля пространственно-неоднородных динамических сред с улучшенным разрешением по глубине: результаты моделирования <i>А.А. Исаева, Д.А. Зимняков</i>	77
К оценке параметров флуктуационных составляющих световых полей, рассеянных случайно-неоднородными средами с высокой анизотропией рассеяния <i>Е.А. Исаева, Д.А. Зимняков</i>	80
Примесная фотолюминесценция и выход вторичных ионов меди в пленках CdS-PbS при освещении <i>А.Г. Роках, В.И. Кочубей, М.Д. Матасов, И.В. Забенков, А.С. Берзин, М.И. Шишкин</i>	84
Адиабатоны в полях эллиптически поляризованных коротких лазерных импульсов <i>Н.А. Дружинина О.М. Паршков</i>	92
Динамика двухчастотного излучения лазера с задержанной обратной связью <i>М.Ю. Морозов, Ю.А. Морозов, И.В. Красникова</i>	97
О тензоре энергии-импульса электромагнитного поля и скоростях переноса энергии и импульса в среде с дисперсией <i>М.В. Давидович</i>	99

Фотолюминесценция наночастиц CdS <i>Е.К. Волкова, В.И. Кочубей</i>	104
КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИСТЕМ	107
Адиабатическое описание примесных состояний квантовой точки в сильном магнитном поле <i>С.И. Веницкий, А.А. Гусев, О. Чулуунбаатар, В.Л. Дербов, Э.М. Казарян, А.А. Саркисян</i>	107
Трехуровневый атом во внешнем стохастическом поле <i>В.А. Михайлов, А.М. Трунин</i>	114
Формирование локализованных волновых пакетов в атоме водорода под действием ультракоротких лазерных импульсов <i>В.Л. Дербов, Н.И. Тепер</i>	121
Квазипотенциальный подход к исследованию тонкого расщепления энергетических уровней в водородоподобных атомах <i>Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова, Ю.Н. Тюхтяев</i>	126
СПЕКТРОСКОПИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ	132
Аналитические представления частот и элементов тензора формы возбужденных колебаний молекул <i>С. П. Гавва, А. Н. Сальников</i>	132
Конформационное строение и колебательные спектры пятичленных циклических соединений <i>А.П.Смирнов, Е.А. Эрман, М.Д. Элькин</i>	138
Моделирование адиабатических потенциалов фосфорсодержащих соединений <i>А.С. Кладиева, М.А. Эрман, П.М. Элькин</i>	143
Расчет колебательных спектров витаминов-антиоксидантов и их сравнение с экспериментальными <i>Е.С. Гладышев, С.А. Куценко, В.Н. Храмов, Е.С. Тюрина, Я.И. Князев</i>	146
Моделирование колебательных спектров полиакрилонитрила <i>Е.Ю. Степанович, М.Д. Элькин</i>	151
Изменение структуры церулоплазмينا под воздействием мощного лазерного излучения <i>Е.А. Ильина, С.А. Куценко</i>	156
Структурно-динамические модели спиназарина <i>Л.М. Элькин, Э.К. Костерина, Е.А. Джалмухамбетова</i>	160
Структура эхинохрома и стандартизация соответствующих лекарственных препаратов <i>М.А. Эрман, М.Ш. Элькина, П.Ш. Шапиро</i>	164
Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в колебательных спектрах карбоновых кислот <i>О.Н. Гречухина, Т.А. Шальнова, М.Д. Элькин</i>	168
DFT анализ колебательных состояний фталимида и изатина <i>П.М. Элькин, А.П. Смирнов, И.И. Гордеев</i>	173
Исследование нормальных колебаний ряда металлозамещенных порфина <i>К.В. Березин, В.В. Нечаев, В.И. Березин</i>	177
Квантовая модель и спектральные характеристики акридона <i>К.В. Березин, В.В. Нечаев, М.К. Березин, В.И. Березин</i>	182
Расчет потенциальных функций многоатомных молекул по методу Пулаи <i>К.В. Березин, В.И. Березин, М.К. Березин</i>	184
Квантовая модель и спектральные характеристики антрахинона <i>К.В. Березин, В.В. Нечаев, М.К. Березин, В.И. Березин</i>	186
Расчет масштабирующих множителей для силовых полей при использовании различных типов естественных координат <i>К.В. Березин, В.И. Березин, М.К. Березин</i>	187
Масштабирование квантово-механических силовых полей при учете изотопомеров <i>К.В. Березин, В.И. Березин, М.К. Березин</i>	189
МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ	191
Принцип соответствия как учебно-методический инструмент <i>В.И. Цой, Л.А. Мельников</i>	191
Виды искажений в стереоскопической визуализации <i>К.А. Гребенюк, В.В. Петров</i>	196
Нанотерапия. Начальный этап <i>Б.А. Медведев, И.Ю. Янина, Е.К. Волкова, С.А. Савонин</i>	199
АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК КАК СРЕДСТВО МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНОГО ОБЩЕНИЯ. КОММЕРЦИАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	206
Первый опыт англо-русского словаря терминов биофотоники <i>С. В. Еремина, А. Б. Правдин</i>	206
English as the Language of Science: Difficulties Encountered by Non-Anglophone Writers <i>Yu. A. Martynova</i>	210
Russian vs Western drama in the context of network theory <i>Alexander V. Voloshinov, Irina V. Gozhanskaya</i>	212
Crossing boundaries and hitting barriers through effective English publications <i>Natalja Skrebova Eikje, Irina Skrebova</i>	215
Management of high technologies commercialization in medicine – with emphasis in dermatology <i>Natalja Skrebova Eikje</i>	217

ПРОГРАММНЫЕ КОМИТЕТЫ XIII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ОПТИКЕ, ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ И БИОФОТОНИКЕ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СТУДЕНТОВ

Conference Chair

Valery V. Tuchin, Saratov State University

Conference Secretary

Elina A. Genina, Saratov State University

General Program Committee

Lev M. Babkov, Saratov State University

Valentin I. Berezin, Saratov State University

Michael V. Davidovich, Saratov State University

Vladimir L. Derbov, Saratov State University

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

Vyacheslav I. Kochubey, Saratov State University

Kirill V. Larin, University of Houston (USA),
Saratov State University

Boris A. Medvedev, Saratov State University

Leonid A. Melnikov, Saratov State University

Juergen Popp, Institute of Photonic Technology,
Jena, Germany

Alexander B. Pravdin, Saratov State University

Vladimir P. Ryabukho, Saratov State University,
Institute of Precision Mechanics and Control RAS

Alexander M. Sergeev, Institute of Applied
Physics RAS

Sergey N. Shtykov, Saratov State University

Yulia S. Skibina, Saratov State University, SPE
"Nanostructured Glass Technology" Ltd.

Andreas Thoss, John Wiley & Sons

Valery V. Tuchin, Saratov State University,
Institute of Precision Mechanics and Control RAS

Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University,
Institute of Precision Mechanics and Control RAS

General Organizing Committee

Chairs

Vladimir L. Derbov, Saratov State University

Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University,
Institute of Precision Mechanics and Control RAS

Members

Garif G. Akchurin, Saratov State University

Alexey N. Bashkatov, Saratov State University

Kirill V. Berezin, Saratov State University

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

Elina A. Genina, Saratov State University

Andrey I. Konyukhov, Saratov State University

Nina A. Lakodina, Saratov State University

Vladislav Lychagov, Saratov State University

Olga A. Perepelitsina, Saratov State University

Georgy V. Simonenko, Saratov State University

Julia S. Skibina, Saratov State University, SPE
"Nanostructured Glass Technology" Ltd.

Maxim Vilensky, Saratov State University

Maria Storozhenko, Saratov State University

Internet group

Co-chairs

Dmitry A. Agafonov, Saratov State University

Ivan V. Fedosov, Saratov State University

Members

Georgy V. Simonenko, Saratov State University

Mikhail M. Stolnitz, Saratov State University

Workshop on Optical Technologies in Biophysics & Medicine XI

Workshop Chair Valery V. Tuchin, Saratov State
University

Secretary Elina A. Genina, Saratov State
University

International Program Committee Victor N.

Bagratashvili, Institute of Laser and Information
Technologies RAN (Russia); Britton Chance,

University of Pennsylvania (USA); Wei Chen,
University of Central Oklahoma (USA); Kishan

Dholakia, University of St. Andrews (UK); Paul
M.W. French, Imperial College of Science,

Technology and Medicine (UK); James G.
Fujimoto, MIT (USA); Steven L. Jacques, Oregon

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

(USA); Juergen Lademann, Humboldt University
(Germany); Martin Leahy, Univ. of Limerick

(Ireland); Qingming Luo, Huazhong University of
Science and Technology (China); Igor V.

Meglinsky, Cranfield University (UK), Saratov
State University (Russia); Risto Myllyla,

University of Oulu (Finland); Theodore G.
Papazoglou, FORTH-IESL (Greece); Juergen

Popp, Institute of Photonic Technology, Jena
(Germany); Alexander V. Priezhev, Moscow

State University (Russia); Lihong Wang,
Washington University in St. Louis (USA);

Ruikang K. Wang, Oregon Health Sciences
University (USA); Dmitry A. Zimnyakov, Saratov

State University (Russia)

Workshop on Laser Physics and Photonics XI

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

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

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

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

Leonid A. Melnikov, Saratov State University
(Russia), Marian Marciniak, National Institute of

Telecommunications (Poland), Alexander P. Nizovtsev, Institute of Physics of NASB (Belarus), William A. Beck, MicroConnex Corporation (USA), Aleksey M. Zheltikov, Lomonosov Moscow State University (Russia), Vladimir P. Ryabukho, Saratov State University, IPM&C RAS (Russia), Alexander V. Gorokhov, Samara State University (Russia), Yuri V. Popov, Lomonosov Moscow State University (Russia), Bogos B. Joulakian, University of Metz (France), Sergue I. Vinitsky (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia)

Coherent Optics of Ordered and Random Media X

Chair Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University

Secretary Maxim A. Vilensky, Saratov State University

International Program Committee Oleg V. Angelsky, Chernivtsy State University (Ukraine), J.D. Briers, Kingston University (UK), Vladimir L. Derbov, Saratov State University (Russia), Victor V. Kotlyar, IPSI, Samara (Russia), Leonid A. Melnikov, Saratov State University (Russia), Alina N. Ponyavina, Institute of Atomic and Molecular Physics NAS (Belarus), Vladimir P. Ryabukho, Saratov State University (Russia), Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia), Sergey S. Ulyanov, Saratov State University (Russia), Jun Uozumi, Hokkai-Gakuen University (Japan), Alexander G. Ushenko, Chernivtsy State University (Ukraine)

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

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

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

Secretary: Ol'ga I. Moskalenko, Saratov State University (Russia)

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

Workshop on Spectroscopy and Molecular Modeling X

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

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

International Program Committee Valentin I. Berezin, Saratov State University (Russia), Lev

M. Babkov, Saratov State University (Russia), Michael D. Elkin, Saratov State University (Russia), Lev A. Gribov, Institute named by V. I. Vernadskyi RAS (Moscow Russia), Dmitry S. Umreiko, Belarus State University (Minsk, Belorussia), Galina A. Puchkovskaya, Institute of Physics, NAS of Ukraine, Tatiana G. Bourova, Saratov State Pedagogical Institute (Russia), Nikolai V. Burenin, Institute of Applied Physics RAS (Moscow, Russia), Victor L. Furer, Kazan Civil Engineer Academy (Russia), Igor M. Umansky, Saratov State Socioeconomic University (Russia), Alexander V. Gorohov, Samara State University

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

Workshop Chair Valery V. Tuchin, Saratov State University, Institute of Precision Mechanics and Control RAS

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

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

Workshop on Luminescence V

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

Workshop on Nanobiophotonics V

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

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

International Program Committee Gleb Sukorukov, Department of Materials, Queen Mary University of London, UK, Vladimir Zharov, University of Arkansas for Medical Sciences, USA, Nicholas M. Ushakov, Institute for Radio Engineering & Electronics Russian Academy of Science, Saratov Branch, (Russia), Dmitry Gorin,

Saratov State University (Russia), Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia), Vladimir Bogatyrev, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of RAS

Workshop on Microscopic and Low-Coherence Methods in Biomedical and Non-Biomedical Applications II

Workshop Chair Kirill V. Larin, University of Houston (USA), Saratov State University (Russia)
Secretary Georgy G. Akchurin, Saratov State University

International Program Committee Shoude Chang, National Research Council (Canada); Mary Dickinson, Baylor College of Medicine (USA); Christoph K. Hitzenberger, University of Vienna (Austria); Joseph A. Izatt, Duke University (USA); Igor V. Meglinsky, Cranfield University (UK), Saratov State University (Russia); Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia); Ruikang K. Wang, Oregon Health Sciences University (USA)

Workshop on Internet Biophotonics II

Workshop Chair Valery V. Tuchin, Saratov State University, Institute of Precision Mechanics and Control RAS

Secretary Ivan V. Fedosov, Saratov State University

International Program Committee Gert von Bally, University of Münster (Germany), Alexey N. Bashkatov, Saratov State University (Russia); Wei Chen, University of Central Oklahoma (USA); Cornelia Denz, University of Münster (Germany); Kishan Dholakia, University of St. Andrews (UK); Paul M.W. French, Imperial College of Science, Technology and Medicine (UK); Martin Leahy, Univ. of Limerick (Ireland); Qingming Luo, Huazhong University of Science and Technology (China); Igor V. Meglinsky, Cranfield University (UK), Saratov State University (Russia); Roberto Pini, Istituto di Fisica Applicata, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Sesto Fiorentino (Italy); Juergen Popp, Institute of Photonic Technology, Jena (Germany); Alexander V. Priezzhev, Moscow State University (Russia); Katarina Svanberg, Lund University Medical Laser Centre (Sweden); Hugo Thienpont, Vrije Universiteit Brussel (Belgium); Lihong Wang, Washington University in St. Louis (USA); Ruikang K. Wang, Oregon Health Sciences University (USA); Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University (Russia).

SEMINAR: Telemedicine: Opportunities, Applications, Prospects IV

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

Workshop on History, Methodology and Philosophy of the Optical Education II

Workshop Chairs: Vladimir P. Ryabukho, Boris A. Medvedev, Saratov State University (Russia)
Secretary Alexander A. Skaptsov, Saratov State University

International Program Committee Vladimir L. Derbov, Saratov State University (Russia); Alexander V. Priezzhev, M.V. Lomonosov Moscow State University (Russia); Alexander V. Gorokhov, Samara State University (Russia); Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia); Alex Vitkin, University of Toronto (Canada)

Workshop on Internet Biophotonics II

Workshop Chair: Valery V. Tuchin, Institute of Precision Mechanics and Control RAS, Saratov State University (Russia)

Secretary Ivan V. Fedosov, Saratov State University (Russia)

International Program Committee Gert von Bally, University of Münster (Germany), Alexey N. Bashkatov, Saratov State University (Russia); Wei Chen, University of Central Oklahoma (USA); Cornelia Denz, University of Münster (Germany); Kishan Dholakia, University of St. Andrews (UK); Paul M.W. French, Imperial College of Science, Technology and Medicine (UK); Martin Leahy, Univ. of Limerick (Ireland); Qingming Luo, Huazhong University of Science and Technology (China); Igor V. Meglinsky, Cranfield University (UK), Saratov State University (Russia); Roberto Pini, Istituto di Fisica Applicata, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Sesto Fiorentino (Italy); Juergen Popp, Institute of Photonic Technology, Jena (Germany); Alexander V. Priezzhev, Moscow State University (Russia); Katarina Svanberg, Lund University Medical Laser Centre (Sweden); Hugo Thienpont, Vrije Universiteit Brussel (Belgium); Lihong Wang, Washington University in St. Louis (USA); Ruikang K. Wang, Oregon Health Sciences University (USA); Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University (Russia)

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник частично включены материалы лекций, докладов и сообщений, которые были представлены на 13 – ой Международной междисциплинарной молодежной научной школе по оптике, лазерной физике и биофотонике (Saratov Fall Meeting 2009), состоявшейся с 21 по 24 сентября 2009 года. Школа проводилась в Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского (СГУ) и была посвящена 100 – летию университета. Все школы, начиная с первой, были организованы в Саратове Саратовским государственным университетом при финансовой поддержке РФФИ и Международного общества по оптической технике (SPIE). В июле 2000 года в рамках Фонда гражданских исследований и развития США при Саратовском университете был создан научно – образовательный центр (НОЦ) «Нелинейная динамика и биофизика» (CRDF REC – 006), одной из задач которого является развитие научных и образовательных программ. С этого момента НОЦ принимал самое активное участие в организации и финансировании мероприятия в 2000 – 2009 годах.

В рамках Школы проводилось 13 семинаров: "Оптические технологии в биофизике и медицине XI", "Лазерная физика и фотоника XI", "Когерентная оптика упорядоченных и случайных сред X", "Спектроскопия и молекулярное моделирование X", "Современная оптика VIII", "Английский язык как средство коммуникации в научном сообществе VIII", "Коммерциализация высоких технологий и региональные инновационные системы VI", "Люминесценция V", "Наноструктуры и наночастицы: Изготовление, свойства и применение V", "Телемедицина: Возможности, приложения, перспективы IV", "Микроскопические и низкокогерентные методы в биомедицинских и небимедицинских приложениях II", "История, методология и философия оптического образования II", "Интернет-биофотоника II".

Целью школы и семинаров является привлечение молодых ученых и студентов к исследованиям в области когерентной оптики случайных и упорядоченных сред, нелинейной динамики лазерных систем, лазерной спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии, молекулярного моделирования, оптических нанотехнологий, современных разработок и приложений оптических технологий в медицине и биологии. Всего на конференции было зарегистрировано 303 доклада, из них 12 пленарных лекций, из которых 6 были представлены через Интернет, 41 приглашенная лекция (из них 33 приглашенных Интернет лекций), 93 устных, 116 стендовых и 41 Интернет-доклад. Среди авторов представители 35 стран: России, США, Канады, Германии, Франции, Великобритании, Дании, Ирландии, Италии, Португалии, Финляндии, Болгарии, Польши, Белоруссии, Украины, Эстонии, Узбекистана, Индии, Китая, Сингапура, Тайваня, Южной Кореи, Таиланда, Австралии, Новой Зеландии и других стран. Наиболее многочисленная российская часть авторов докладов была представлена учеными из Московского государственного университета, Государственного оптического института (С.-Петербург), С.-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики, С.-Петербургского института международных отношений, экономики и права, Объединенного Института Ядерных Исследований (Дубна), Самарского государственного аэрокосмического университета, Самарского государственного университета, Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Нижегородской медицинской академии, Нижегородского государственного университета, Волгоградского государственного университета, Воронежского государственного университета архитектуры и гражданской инженерии, Саратовского государственного университета, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, Института радиотехники и электроники Саратовского отделения РАН, Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), Института точной механики и управления РАН (Саратов) и других вузов и научных центров страны.

Пленарные лекции были посвящены обсуждению современного состояния нанотехнологий, биофотоники, анализу высокоразрешающих методов визуализации в диагностике, разработке архитектуры фотонных кристаллов и др.

В приглашенных лекциях, устных и стендовых докладах также рассматривался широкий спектр вопросов, посвященных оптике упорядоченных и неупорядоченных систем, нелинейной динамике и структурам в лазерных системах, оптике биотканей, спектроскопии и визуализации, управлению оптическими свойствами биотканей. Характерным для конференции было заметное число докладов, подготовленных совместно учеными России и зарубежных стран (США, Германия, Ирландия, Финляндия, Польша, Украина, Узбекистан, Китай, Новая Зеландия и др.).

На семинаре-лектории «Современная оптика» присутствовали школьники из Физико-технического лицея и других школ г. Саратова, студенты 1-5 курсов физического факультета, факультета нано- и биомедицинских технологий и факультета нелинейных процессов, магистранты направлений «Физика оптических явлений», «Биофизика» и «Медицинская физика», аспиранты, доценты и профессора кафедр оптики и биофотоники, биомедицинской физики. Слушателям была предложена лекция на английском языке: «Optical Tomography: Limitations and Perspectives» профессора Мацея Войтковского (Maciej

Wojtkowski), Институт физики университета им. Н. Коперника, Польша. Лекция сопровождалась синхронным переводом.

Традиционным стал специальный методический семинар "Английский язык как средство коммуникации в научном сообществе". Основная цель семинара – помочь молодым ученым и студентам влиться в международное сообщество специалистов в области лазерных и оптических технологий для медицины и биологии.

Значительная часть семинара "Менеджмент и коммерциализация высоких технологий" проходила в рамках Программы содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере при поддержке Роснауки и Рособразования "Участник молодежного научно-инновационного конкурса" ("У.М.Н.И.К."). Участниками конкурса были студенты и аспиранты из Саратовского государственного университета, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород). По результатам заседания Экспертного совета Программы "У.М.Н.И.К. 2009" из 40 представленных докладов были отобраны 15 проектов-победителей.

Каждый год значительное место на конференции занимает Интернет-сессия. Общее число Интернет-докладов, представленных на семинаре, составило 80, из них 6 пленарных лекций, 33 приглашенные лекции и 41 доклад. Участники из США, Канады, России, Германии, Великобритании, Италии, Франции, Финляндии, Белоруссии, Китая, Индии, Австралии и других стран размещали свои доклады на вебсайте конференции, который был доступен в течение конференции и будет доступен для пользователей в течение всего года до следующей конференции. Всего на сайте SFM зарегистрировано 941 человек (181 новый участник зарегистрировался в этом году). В день Интернет-сессии количество авторов докладов и участников on-line обсуждений составило 229 человек, они просмотрели около 3500 страниц (447 раз открывались доклады).

Среди приглашенных лекторов были известные специалисты в области биомедицинской оптики и рассеяния света, нанотехнологий, оптического захвата и манипуляций наночастицами, акустики, оптоакустики и др. из Италии, Германии, Франции, Финляндии, США, Канады, Австралии, Тайваня и др. Использование специально разработанного программного обеспечения позволило провести on-line дискуссию по большинству представленных докладов. Модератором дискуссии был А.В. Приезжев (МГУ). За прошедший месяц на страницу Интернет-секции поступило около 100 сообщений с вопросами и ответами от участников конференции. Год от года важность этой части школы возрастает, благодаря удобству такого способа обмена научной информацией.

В рамках Школы Студенческим отделением СГУ Международного общества по оптической технике (SPIE) и Научно-образовательным центром "Фотоника" СГУ был организован краткий курс лекций для студентов, аспирантов и молодых ученых "Biophotonics in Microcirculation Imaging". Курс был подготовлен и прочитан профессором Мартином Лехи (Martin J. Leahy), Университет г. Лимерик, Ирландия. Лекции вызвали большой интерес и дискуссию участников конференции. Курс прослушали более 50 участников Школы. Чтение курса сопровождалось предварительно изданным учебным пособием в виде слайдов по курсу лекций.

Официальными языками конференции были русский и английский.

По окончании школы студентам, аспирантам и молодым ученым, прослушавшим курс лекций, участвовавшим в конкурсе индивидуальных инновационных проектов "У.М.Н.И.К." и подготовившим доклады на семинарах школы, выдавались соответствующие сертификаты.

По материалам конференции планируется издание спецвыпусков журналов: Оптика и спектроскопия, Journal of Innovative Optical Health Sciences, Journal of Biophotonics, а также сборника трудов конференции SPIE на английском языке и сборника СГУ Проблемы оптической физики и биофотоники на русском языке.

Учитывая важность, перспективность и методическую ценность научной тематики Школы и научных семинаров, а также быстрый рост молодых кадров и необходимость их интегрирования в международную науку, решено провести очередную Школу в 2010 году, расширив часть программы, представляемую через Интернет.

*Председатель 13–ой Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике,
Заслуженный деятель науки РФ,
академик РАН, профессор В.В. Тучин
Секретарь 13–ой Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике,
к.ф.– м.н. Э.А. Генина*

БИОФОТОНИКА И БИОФИЗИКА

Влияние фотодинамического воздействия на противораковый иммунитет

О.Г. Исаева, В.А. Осипов

Введение

Фотодинамическая терапия (ФДТ) считается одним из самых эффективных методов лечения рака. К настоящему времени применение ФДТ одобрено для лечения рака пищевода и рака легкого [1]. Метод фотодинамической терапии основан на введении в организм специального препарата фотосенсибилизатора (ФС), который под действием слабого лазерного излучения определенной длины волны видимого диапазона переходит в возбужденное триплетное состояние. При столкновении возбужденных молекул фотосенсибилизатора с молекулами кислорода, возбуждается синглетное состояние кислорода. Синглетный кислород (СК) является сильным цитотоксическим агентом, который активно разрушает клетки. Основным механизмом повреждения клеток считается окисление белков и липидов внешней мембраны [2].

Сравнительно недавно экспериментально было обнаружено иммуностимулирующее действие ФДТ [3]. Показано, что в отличие от мышей с иммунодефицитом, у которых в течение трех недель после однократной ФДТ опухоль восстанавливалась до исходного размера, у мышей с нормальной функцией иммунной системы рецидивов опухолей не наблюдается более 90 дней, что говорит об излечении. Кроме того, приводятся данные, подтверждающие, что иммунная реакция в данном случае осуществляется цитотоксическими Т лимфоцитами (CD8+ Т клетками). Похожие результаты были получены в [4]. Здесь исследовалась возможность ремиссии дистальной опухоли после фотодинамического воздействия на опухоль, образованную под кожей на правом плече мыши. Обнаружено, что ингибирование опухоли вне зоны лечения зависит от присутствия CD8+ Т клеток. Таким образом, авторы рассматривают ФДТ как возможность эффективного уничтожения первичной опухоли, а также уменьшения или полной остановки роста метастазов. Эти факты вызывают интерес рассмотреть действие фотодинамической терапии на примере математической модели. В данной работе рассматриваются эффекты фотодинамического воздействия на примере расширенной модели противоракового иммунитета [5], учитывающей ангиогенез.

Модель

В процессе ангиогенеза происходит ремоделирование капиллярной сети, доставляющей опухолевым клеткам питательные вещества, главным образом кислород, который также является необходимым элементом для осуществления фотохимических реакций. С целью учета динамики капиллярной сети, в систему [5] включаются уравнения для эндотелиальных клеток (ЭК), нормальных клеток (НК), окружающих опухоль и ангиогенного фактора (АФ), а также производится дополнительная модификация исходных уравнений в соответствии с данными о влиянии ангиогенеза на противораковый иммунный ответ.

Поскольку биологические ткани являются рассеивающими средами, происходит ослабление лазерного излучения с глубиной проникновения. Коэффициент ослабления зависит от свойств ткани и от длины волны. Следует также учитывать поглощение волн молекулами ФС в ткани. В рамках нашего исследования рассматривается однократное облучение в течение 0,5 ч. Таким образом, аналогично [6], функция поглощенной мощности запишется в виде

$$I(z,t) = \begin{cases} I_0 \exp(-(\sigma + \mu_{\text{eff}})z), & \text{при } t \in [T_s, T_f], \\ 0, & \text{при } t \notin [T_s, T_f], \end{cases}$$

где T_s и T_f , соответственно, моменты времени начала и конца облучения. Для учета пространственной неоднородности задачи, рассматриваемая модель должна быть дополнена слагаемыми, учитывающими миграцию клеточных популяций.

Рассмотрим объем ткани, содержащий опухолевую популяцию в виде трубки, вдоль которой происходит диффузия клеток и цитокинов. Так можно представить проникновение опухолевых клеток, имплантированных мыши подкожно, вглубь ткани. Система уравнений в частных производных для популяций раковых клеток – $T(z,t)$, цитотоксических Т лимфоцитов (ЦТЛ) – $L(z,t)$, интерлейкина-2 – $I_2(z,t)$, эндотелиальных клеток – $E(z,t)$, нормальных клеток – $N(z,t)$, ангиогенного фактора, $S(z,t)$ и доли не окисленного жизненно важного клеточного субстрата – $M(z,t)$ имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - aT \ln \frac{bT}{aE} - cTL - r_1(1-M)T, \quad (1)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 L}{\partial z^2} + \frac{dE}{E + E_0} + eLI_2 - fL - r_2(1-M)L, \quad (2)$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial t} = \frac{gT}{(T+l)(\alpha S + 1)} - jLI_2 - kTI_2 - m_1I_2, \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \chi_0 \frac{\partial}{\partial x} \left(E \frac{\partial S}{\partial x} \right) - f_1 E + qSE - r_3(1-M)E, \quad (4)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} + \frac{g_1 EN_0}{E + E_0} - f_2 N - k_1 TN - r_4(1-M)N, \quad (5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} + \frac{p_4 T^2}{T^2 + \tau_s^2} + \frac{g_2 E_0 N_0}{N + N_0} - j_1 SE - m_2 S, \quad (6)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \beta(1-M) - \frac{p_{ox} I(z,t) EM}{(E + E_0)(M + K_M)}. \quad (7)$$

Уравнения (1)—(6) описывают динамику иммунного ответа на злокачественный рост с учетом растущей капиллярной сети. Аналогично работе [7], «емкость» популяции опухолевых клеток считается пропорциональной числу эндотелиальных клеток. В расширенной модели также учитывается стимуляция роста сосудов опухолевыми клетками через продукцию АФ [8]. Полагается, что приток ЦТЛ в область опухоли зависит от числа эндотелиальных клеток. В рассмотрение вводится угнетение стимуляции иммунного ответа с ростом уровня АФ [9].

Уравнение (7) для доли не окисленного субстрата сформулировано на основе кинетических моделей фотодинамических реакций, предложенных в [6,10]. В работе [6] показано, что стационарное значение концентрации синглетного кислорода пропорционально плотности мощности и концентрации ФС. При малых концентрациях кислорода стационарное значение концентрации СК растет пропорционально концентрации кислорода, с ростом концентрации кислорода концентрация СК выходит на насыщение и уже не зависит от концентрации молекулярного кислорода. В модели [10] учитываются два механизма тушения СК физическое, за счет передачи энергии на колебательные уровни молекул-тушителей, и химическое окисление компонентов внешней мембраны клетки. В отличие от [6] в модели [11] фотодинамические превращения рассматриваются в условиях хорошей оксигинации. В рамках нашего исследования принимается, что обеспечение клеток ткани кислородом зависит от концентрации эндотелиальных клеток, которые могут быть распределены в пространстве неравномерно. Поэтому, исходя из [6,10], скорость окисления клеточного субстрата, пропорциональная стационарной концентрации СК и доли не окисленного субстрата, описывается выражением $p_{ox} I(z,t) EM / (E + E_0)(M + K_M)$. Скорость восстановления клеточного субстрата описывается первым слагаемым в уравнении (7) аналогично [10]. Слагаемые, описывающие скорость гибели клеток при фотодинамическом воздействии в уравнениях (1), (2), (4), (5), взяты из [10]. Значения некоторых параметров модели были оценены из экспериментальных данных. Для остальных параметров заданы величины, чтобы определить степень их влияния на поведение модели.

Анализ пространственно-однородной системы

Для упрощения анализа и численных расчетов система переписывается в безразмерных величинах. Выполняется анализ стационарных состояний автономной однородной системы шести обыкновенных дифференциальных уравнений, полученной полагая коэффициенты диффузии равными бесконечности. Согласно выражению для безразмерного коэффициента диффузии $D' = D\tau/L^2$ этого можно добиться, если устремить длину рассматриваемой области, L к нулю, т.е. в точку. Таким образом, распределенная система сводится к точечной. Представленная на рис. 1 бифуркационная диаграмма для модельного параметра, характеризующего продукцию АФ опухолевыми клетками, позволяет отразить режимы динамики опухоли, достижимые в данной модели. Видно, что в случае низкой скорости продукции АФ популяция опухолевых клеток растет до очень малого размера (\bar{T}_1), в котором устанавливается динамическое равновесие между опухолью и иммунной системой. Такая динамика соответствует скрытому злокачественному процессу. Усиление продукции АФ опухолевыми клетками переводит систему в состояние, где существуют две устойчивые (\bar{T}_1 и \bar{T}_3) и одна неустойчивая (\bar{T}_2) стационарные точки. В этом случае, в зависимости от начальных условий возможны два направления развития опухоли: ремиссия опухоли и неконтролируемый рост. При высоком уровне продукции АФ исчезает стационарное состояние, соответствующее малому размеру опухоли. Таким образом, имеет место прогрессивное развитие опухоли с подавлением иммунного ответа.

Численные эксперименты.

При рассмотрении экспериментальных опухолей следует учитывать, что сначала в перевиваемой опухолевой популяции может присутствовать малое количество эндотелиальных клеток и лимфоцитов, особенно вблизи внешней стенки. На рис. 2 представлены начальные распределения клеточных популяций и цитокинов, выбранные нами для расчета. В модели также полагается, что поток клеточных популяций через границы области ($L = 2$ мм) равен нулю. В рамках данного исследования выполняется расчет 0,5 ч облучения низко интенсивным лазерным излучением ($I_0 = 75$ мВт/см², $\lambda = 630$ нм) той области тка-

ни, в которой предварительно создали определенную концентрацию ФС. На рис. 3 и 4 показаны распределения клеточных популяций на 60-й день рассмотрения, соответственно в случае сильного и слабого иммунного ответа.

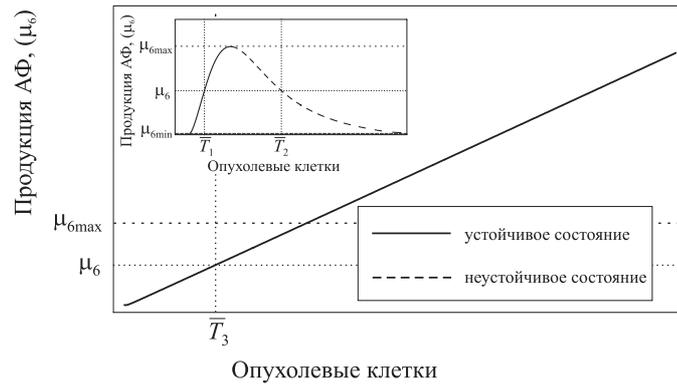


Рис. 1. Бифуркационная диаграмма безразмерного параметра, характеризующего продукцию АФ, μ_6 . На вкладке изображена часть бифуркационной диаграммы при малых значениях μ_6 .

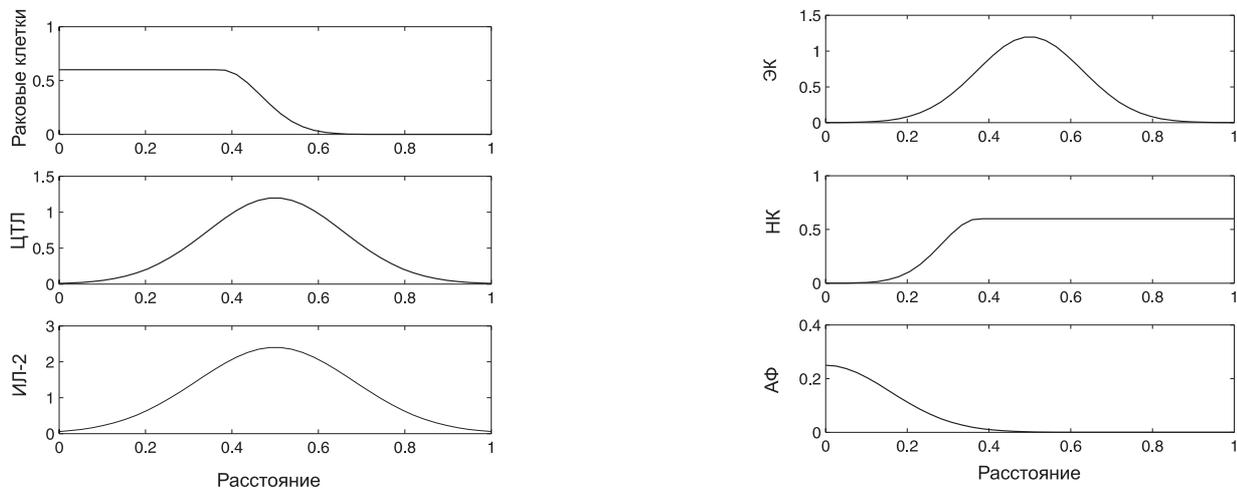


Рис. 2. Начальные плотности распределения: а) опухолевых клеток, б) ЦТЛ, в) ИЛ-2, г) эндотелиальных клеток, д) нормальных клеток и е) АФ.

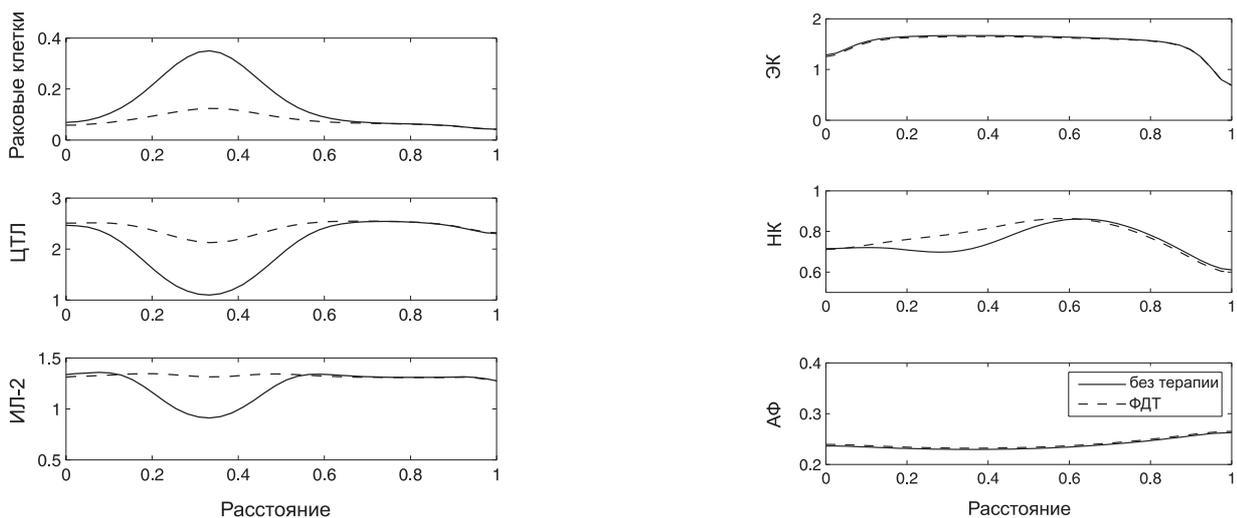


Рис. 3. Плотности распределения: а) опухолевых клеток, б) ЦТЛ, в) ИЛ-2, г) эндотелиальных клеток, д) нормальных клеток и е) АФ на 60-й день в случае сильного иммунного ответа.

Заключение

В рамках модели противоракового иммунного ответа, учитывающей ангиогенез, рассмотрены эффекты однократного фотодинамического воздействия. Анализ стационарных состояний пространственно-однородной системы показывает, что с ростом продукции АФ опухолевыми клетками иммунная система утрачивает способность сдерживать развитие опухоли. В результате численных расчетов обнаружено зна-

чительное сокращение популяции опухолевых клеток после фотодинамического воздействия. При этом заметно возрастает популяция ЦТЛ и концентрация ИЛ-2. Полученные результаты указывают на наблюдаемое экспериментально иммуностимулирующее действие фотодинамической терапии. Следует отметить, что такой эффект усиления иммунного ответа в рамках данной модели возможен только в случае достаточно сильной иммунной системы. В условиях ослабленного иммунного ответа, или прогрессирующего ангиогенеза данный эффект стимуляции незначительный, и через некоторое время популяция опухолевых клеток вновь увеличивается до максимального размера.

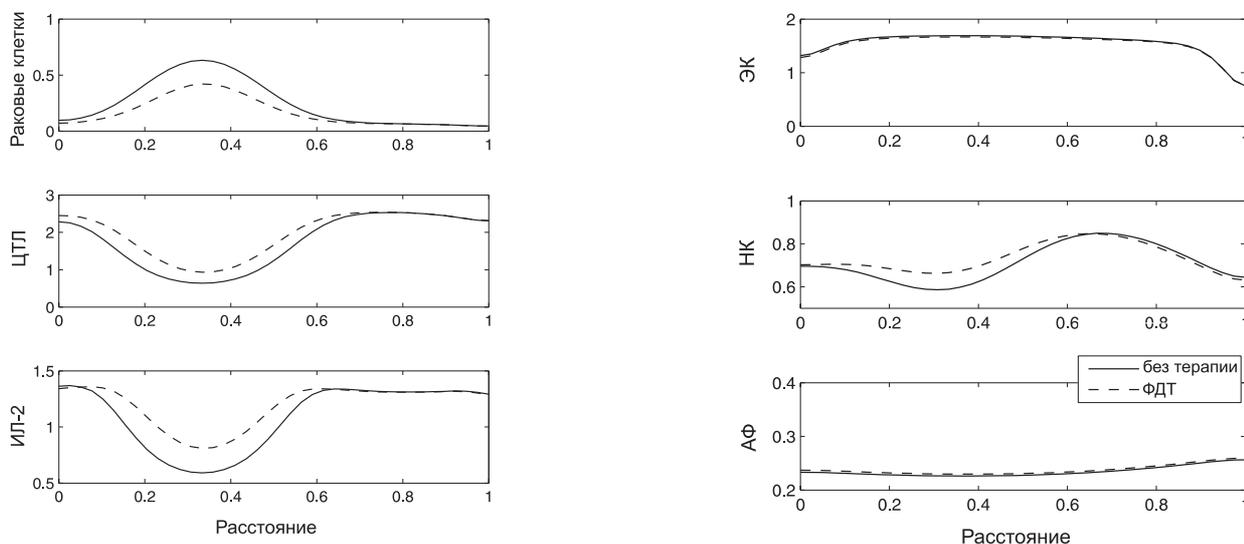


Рис. 4. Плотности распределения: а) опухолевых клеток, б) ЦТЛ, в) ИЛ-2, г) эндотелиальных клеток, д) нормальных клеток и е) АФ на 60-й день в случае слабого иммунного ответа.

Литература

1. Thomas J. Dougherty, Charles J. Gomer, et al. // *J. Natl. Cancer Inst.* 90 (12), pp. 889–905, 1998
2. Красновский А.А. (мл.) // *Современные проблемы лазерной физики.* Т. 3, 1990, С. 63-135.
3. Korbelik M. and Dougherty G.J. // *Cancer research* 59, 1999. P. 1941–1946
4. Kabingu E., Vaughan L., Owczarczak B., Ramsey K.D. et al. // *British Journal of Cancer*, 96, 2007, 1839 – 1848.
5. Isaeva O.G., Osipov V.A. // *Computational and mathematical methods in medicine.* V.10. №3. P.185-201 (2009).
6. Белоусова И.М., Миронова Н.Г., Юрьев М.С. М// *Оптика и спектроскопия*, 2005, Т. 58, № 3, С. 390-398
7. Hahnfeldt P., Panigraphy D., Folkman J. et al. // *Cancer Res.* 1999. 59, P. 4770–4775.
8. Arciero J.C., Kirschner D.E. and Jackson T.L. // *Disc. Cont. Dyn. Syst-B.* 2004. 4. P. 39—58.
9. Ohm J.E. and Carbone D.P. // *Immunologic Research.* 2001. 23–2/3. P. 263–272
10. Черняева Е.Б., Степанова Н.В., Литинская Л.Л. // *Современные проблемы лазерной физики*, 1990, Т.3, С. 136-224

Тепловизионный анализ variability температуры конечностей в состоянии покоя и в процессе проведения окклюзионной пробы

Д.А. Усанов, А.В. Скрипаль, А.А. Сагайдачный

Средствами дистанционной термографии дальнего ИК диапазона исследована динамика температуры в процессе проведения окклюзионной пробы для контрольной группы и группы с нарушениями периферической сосудистой регуляции. Показано, что по сравнению с контрольной группой в случае сосудистых нарушений наблюдается снижение исходной температуры, снижение разностей исходной и минимальной, максимальной и минимальной, исходной и максимальной температур, снижение скорости увеличения температуры после снятия окклюзии. С помощью быстрого преобразования Фурье выделены спектральные характеристики колебаний температуры в покое, проанализирован процесс восстановления ритма колебаний температуры после снятия окклюзии. Преобладающие компоненты в спектре variability температуры сосредоточены в диапазоне 0.003-0.006 Гц. Проанализированы возможные связи ритма колебаний температуры с физиологическими процессами, регулируемыми периферическую гемодинамику.

Выявленные особенности температурной реакции на окклюзионную пробу и характер колебаний температуры могут служить диагностическим критерием для оценки функционального состояния периферических кровеносных сосудов.

Введение

При разработке методов функциональной диагностики регуляторных систем биологического объекта в первую очередь следует обращать внимание на нестабильные параметры, значения которых наиболее чувствительны к воздействию внешних и внутренних факторов.

Одним из таких параметров является температура тела человека, которая имеет неоднородное поверхностное и объемное распределение, связанное с различным уровнем кровоснабжения и различной интенсивностью протекания обменных процессов. При изменении температуры, влажности окружающей среды система терморегуляции человека поддерживает постоянство температуры ядра тела за счет регуляции температуры периферических отделов, определяемой преимущественно уровнем их кровенаполнения. Функция перераспределения объемов крови между периферией и ядром тела осуществляется за счет развитой системы нервного и гуморального управления тонусом сосудов конечностей, с чем связано изменение поверхностной температуры. Контроль температуры поверхности конечностей часто используется в процессе проведения нагрузочных тестов, целью которых является выявление нормальных и патологических особенностей сосудистой регуляции. Одним из таких тестов является окклюзионная проба [1].

В данной работе тепловизионным методом исследуется динамика температуры фаланг верхних конечностей в покое и в процессе проведения окклюзионной пробы. Целью исследований является выделение температурных характеристик, описывающих осуществление физиологических регуляторных функций в случае нормы и патологии и разработка диагностических методов, основанных на таких характеристиках.

Материалы и методы

Бесконтактные наблюдения температурных изменений на поверхности кисти осуществлялись с использованием тепловизионной камеры ThermoCAM SC3000 фирмы FLIR Systems с температурной чувствительностью 0.02 °С и разрешением ИК - матрицы 320×240 пикселей, работающей в диапазоне длин волн 8-9 мкм. Спектральный диапазон, используемый камерой, выгоден тем, что вблизи него находится максимум излучательной способности тела человека.

Проводились исследования контрольной группы из 10 человек и группы из 15 пациентов с нарушениями вегетативной регуляции сосудов, сочетающейся с недифференцированной дисплазией соединительной ткани (НДСТ). За сутки до наблюдений пациентам рекомендовалось отказаться от употребления тонизирующих напитков и приема вазоактивных препаратов. Перед проведением окклюзионной пробы пациент адаптировался к комнатным условиям в течение 15-20 минут. Измерялось артериальное давление пациента, с целью определить значение давления манжеты необходимое для создания окклюзии конечностей.

Для проведения окклюзионного теста рука пациента фиксировалась на поверхности с малой теплоемкостью ладонью вверх, в области плеча располагалась манжета. Окклюзия осуществлялась созданием давления в манжете выше систолического на 30 мм. рт. ст. Тепловизионная запись кисти руки со стороны ладони проводилась в предокклюзионный, окклюзионный и постокклюзионный периоды с длительностями 30 с, 120 с и 120 с соответственно. Затем на записанной термограмме выделялись области дистальных фаланг пальцев и строились зависимости средней температуры выделенных областей от времени теста, определялись уровни исходной, минимальной, максимальной температур, скорость возрастания температуры в постокклюзионный период.

Для исследования variability температуры в группе условно здоровых испытуемых выполнялись записи термограмм тыльной стороны обеих кистей в состояниях физиологического покоя, окклюзии одной из конечностей и восстановления. Длительности непрерывной записи в состоянии покоя 17 мин, окклюзии – 2 мин и восстановления – 17 мин. С использованием быстрого преобразования Фурье строились спектры колебаний температуры дистальных фаланг обеих рук в состоянии покоя, анализировался процесс постановления температуры после снятия окклюзии.

Полученные результаты

Характерный вид зависимостей температуры дистальных фаланг от времени теста для контрольной группы приведен на рисунке 2 а, для случая патологии, связанной с нарушениями вегетативной регуляции тонуса сосудов - на рисунке 2 б .

Полученные зависимости можно описывать, вводя следующие параметры: T_1 - исходный уровень температуры, T_2 – минимальная температура, достигаемая в окклюзионный период, T_3 – температура первого максимального уровня температуры в постокклюзионный период, $V_{2,3}$ - средняя скорость возрастания температуры в постокклюзионный период, $t_{2,3}$ - время изменения температуры от T_2 до T_3 . В таблице приведены измеренные параметры для пациентов с НДСТ и контрольной группы.

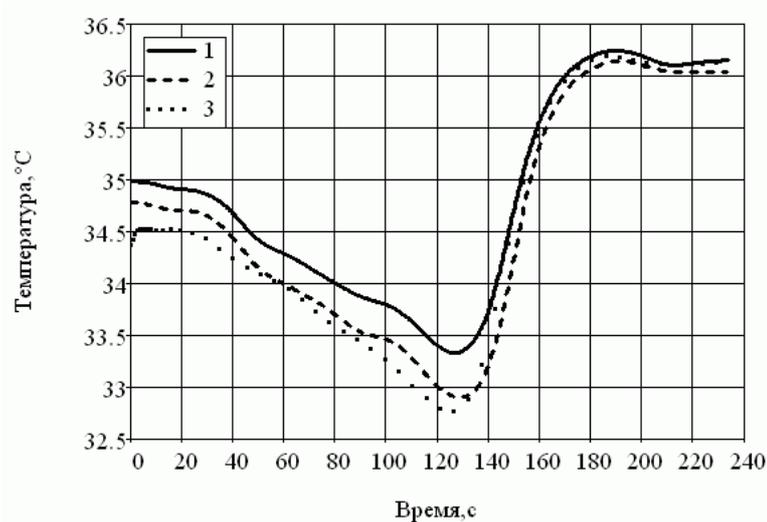
В таблице данные представлены в виде «среднее значение ± среднее квадратичное отклонение». Здесь n – количество испытуемых в группе, $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$; $\Delta T_{1,3} = T_3 - T_1$; $\Delta T_{2,3} = T_3 - T_2$; $V_{2,3} = (T_3 - T_2) / t_{2,3}$.

В случае сосудистых нарушений данные таблицы показывают сниженный уровень исходной, минимальной и максимальной температур по сравнению с контролем. Также снижена скорость изменения температуры в постокклюзионный период - $V_{2,3}$ и динамика температуры в окклюзионный и постокклюзионный периоды (параметры $\Delta T_{1,2}$, $\Delta T_{2,3}$), значение максимальной температуры в постокклюзионный период ниже исходной температуры (параметр $\Delta T_{1,3}$).

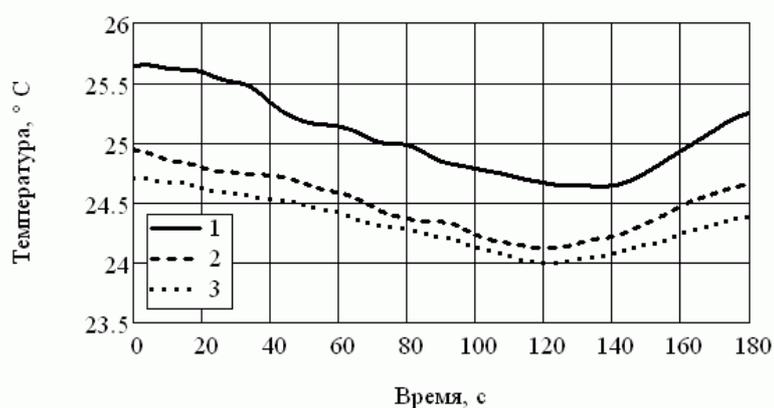
Отдельно у контрольной группы проводилась регистрация температуры дистальных фаланг в течение 17 минут в состоянии физиологического покоя. Измерения показали наличие колебательного характера температуры. Наиболее типичные зависимости приведены на рис. 2 а, в. Справа от временных зависимостей температуры приведены спектры мощности колебаний рис. 2 б, г, полученные с использованием быстрого преобразования Фурье.

Таблица 1. Температурные характеристики зависимостей, полученных в процессе проведения окклюзионной пробы.

	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{1,2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{1,3}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{2,3}, ^\circ\text{C}$	$V_{2,3}, ^\circ\text{C}/\text{c}$
Контрольная группа (n=10)	32,49±2,42	30,92±2,58	34,38±1,36	1,57±0,49	1,9±1,42	3,46±1,66	0,056±0,019
Пациенты с НДСТ (n=15)	27,47±3,54	26,32±3,02	27,06±3,32	1,14±0,8	-0,4±0,88	0,73±0,88	0,02±0,033



а



б

Рис. 1. Типичный вид временной зависимости температуры, для дистальных фаланг пальцев в процессе проведения окклюзионной пробы для пациентов без диагностированных сосудистых нарушений – а, и пациентов с нарушением сосудистой регуляции сочетающейся с НДСТ - б. Температурные кривые 1- для безымянного пальца, 2- для среднего пальца, 3- для указательного пальца

Спектры варибельности температуры показали, что основная мощность спектра сосредоточена в области менее 0.05 Гц. Данная частотная область содержит диапазон эндотелиальных колебаний 0.0095 – 0.02 Гц и нейрогенных колебаний 0.02 – 0.05 Гц (2, стр. 19-21). Полученные спектры варибельности тем-

пературы содержат менее выраженный пик на частотах около 0.01 Гц – центральная частота эндотелиальных колебаний и пик с наиболее выделяющейся амплитудой в диапазоне 0.003 – 0.006 Гц с центральной частотой 0.004 Гц (см. рис 2 б, г).

Среди полученных временных зависимостей температуры встречалось в основном две разновидности - с постоянным (рис. 2 а) или с медленно флуктуирующим (рис. 2 б) средним уровнем температуры. Амплитуда пульсаций имела значения 0.2 – 0.8 °С. Для каждого испытуемого наблюдались синхронные колебания температуры фаланг пальцев на противоположных конечностях. Во время создания окклюзии на одной из конечностей синхронность колебаний её температуры с колебаниями на противоположной конечности нарушалась, после снятия окклюзии в течение 1.5 – 3 мин. происходило восстановление синхронности колебаний температуры на двух конечностях. У четырех из десяти условно здоровых испытуемых характер колебаний температуры свободной конечности не изменялся при создании окклюзии на противоположной конечности. В остальных случаях наблюдалось изменение вида колебаний температуры и на свободной конечности.

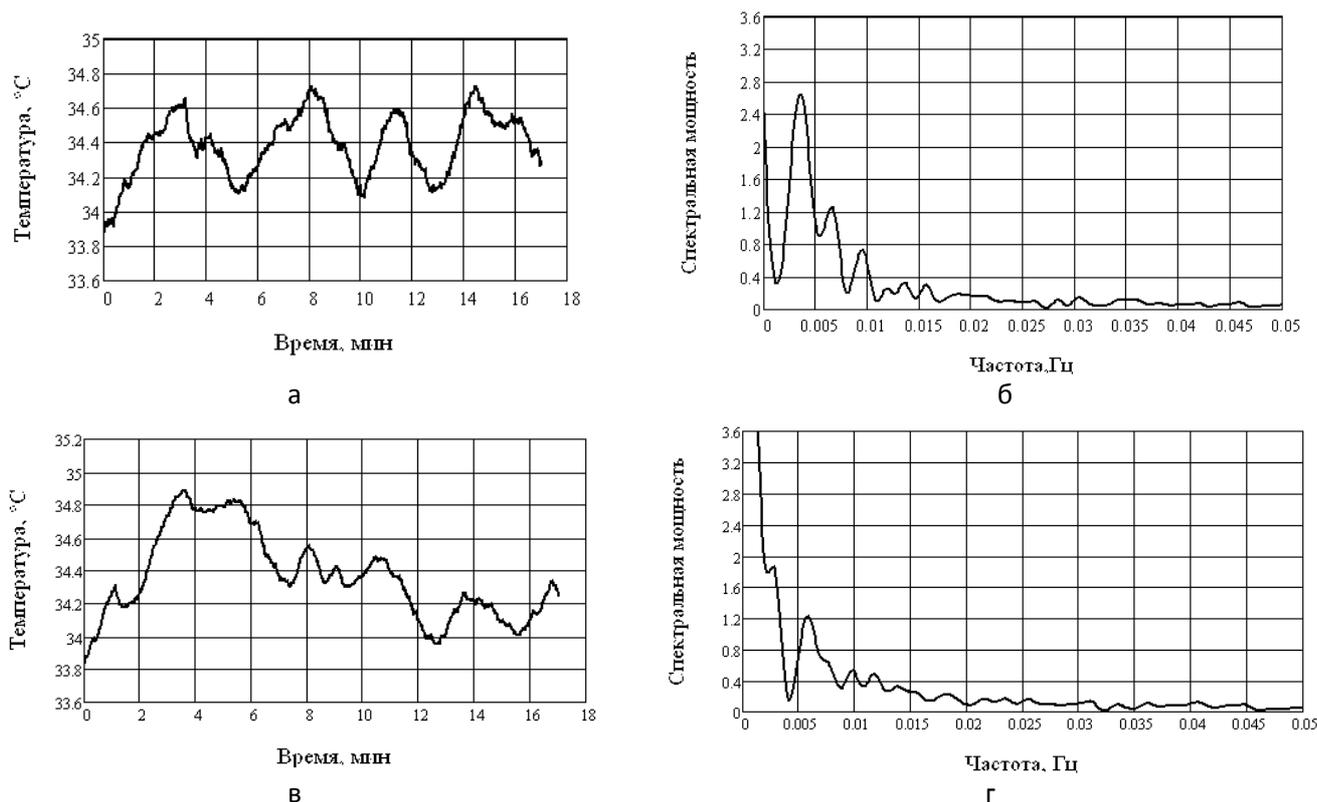


Рис. 2. Временные зависимости температуры (а, в) и соответствующие Фурье - спектры сигнала (б, г), полученные с безымянного пальца

Тепловизионная съемка фаланг кисти с использованием макрообъектива показала, что колебания температуры фаланг ранее всего возникают в зоне проекции пальцевых артерий на поверхность кожи и диффузно распространяются в окружающие ткани, зона пальцевых артерий имеет максимальную температуру.

Обсуждение результатов

Окклюзионная проба с регистрацией температуры

Проведение окклюзионной пробы начинается с измерения исходного уровня температуры при нулевом давлении в манжете. Значение температуры конечностей в состоянии покоя не постоянно даже при постоянстве внешних условий и достойно отдельного обсуждения, приводимого ниже в отдельной рубрике.

Результаты окклюзионной пробы удобно анализировать, рассматривая последовательно предокклюзионный, окклюзионный и постокклюзионный периоды.

Рассмотрим временную зависимость для испытуемых, состояние сосудистой системы которых можно относить к соответствующему норме (рис 1 а).

При переходе от состояния покоя к состоянию окклюзии кровотока колебательный характер изменения температуры сменяется её монотонным уменьшением. Окклюзия прерывает как артериальный приток, так и венозный отток крови. При постепенном повышении давления манжеты на плечо первыми пе-

рекрываются поверхностные вены, кровоток в артериях перекрывается позже при достижении давления выше систолического. Следовательно, при создании окклюзии будет происходить избыточное накопление крови в венах и повышаться венозное давление. При повышении венозного давления кровоток через большинство капилляров фаланг пальцев прекращается вследствие закрытия прекапиллярных сфинктеров, что в нормальных условиях предотвращает развитие отека [1, стр. 95]. Происходит сокращение диаметра сосудов ретроградно от артериол к более крупным артериям. Данные процессы приводят к понижению температуры дистальных фаланг во время окклюзии (рис. 1 а).

В период окклюзии температура и влажность (теплопроводность) окружающей среды могут влиять на изменение температуры фаланг пальцев за счет естественного выравнивания температур, но воздействие этого процесса выражено менее существенно, чем влияние перераспределения крови по сосудам.

В постокклюзионный период нормальная реакция характеризуется, развитием постокклюзионной гиперемии - избыточного заполнения расширенных артерий, артериол и капилляров нагретой артериальной кровью. Возникновение гиперемии объясняется тем, что во время окклюзии происходит переход метаболизма на анаэробные процессы с образованием лактата, накоплением углекислоты, и других продуктов метаболизма, оказывающих вазодилататорное воздействие [2, 3]. При снятии внешнего давления манжеты артериальное русло конечностей быстро заполняется свежей кровью, что в случае нормы, проявляется в виде резкого повышения температуры выше исходного уровня (рис 1 а) и описывается параметрами $\Delta T_{1,3}, V_{2,3}$. В процессе развития постокклюзионной гиперемии важную роль играет эндотелий сосудов, опосредующий вазодилататорное воздействие продуктов нарушенного метаболизма [1, стр. 44]. Эндотелий сосудистой стенки реагирует на механическое воздействие кровотока, которое создается в продольном и поперечном направлениях. Такое воздействие присутствует во время открытия кровотока после снятия окклюзии. Реакция эндотелия на механическое воздействие заключается в выделении вазодилататоров, в основном оксида азота NO [1, стр. 45], концентрация выделяемых эндотелием веществ и его реактивность оказывают влияние на тонус периферических сосудов и, следовательно, на динамику температуры конечностей.

После достижения максимального уровня температуры в постокклюзионный период не наблюдается резкого её спада до исходного уровня, в отличие от полного спада в течение приблизительно 2 мин показателя микроциркуляции, измеряемого в ходе проведения окклюзионной пробы методом лазерной доплеровской флоуметрии (см. напр. [2]).

В случае патологии вид зависимостей на рис. 1 б демонстрирует слабую температурную реакцию на окклюзию, что может быть следствием нарушения вегетативной сосудистой регуляции у данной группы пациентов и наиболее явно описывается параметром $\Delta T_{1,2}$, представленным в таблице.

В случае сосудистых патологий (рис. 1 б) постокклюзионный период характеризуется низкой скоростью изменения температуры (параметр $V_{2,3}$), одной из причин этого может быть снижение эндотелий зависимой вазодилатации.

Измерения температуры различных пальцев кисти в ходе окклюзионной пробы, показали, что характер кривых для каждого пальца может быть различным. Возможно, это связано с индивидуальными особенностями кровоснабжения пальцев или особенностями иннервации кисти локтевым и срединным нервами.

Вариабельность температуры в состоянии покоя

Исследование колебаний температуры конечностей и выяснение их связи с вазомоторной активностью артерий и артериол является предметом интереса для многих научных групп. Наиболее ранние исследования вариабельности температуры были проведены Бартоном и Тейлором в 1938 - 1940 годах, которые контактным способом измеряли колебания температуры и давления в конечностях [5].

Наши исследования показали наличие в ультранизкочастотном диапазоне спектральных компонент 0.003 – 0.006 Гц (5.6 - 2,8 мин). Наиболее выделяющаяся частота соответствует периоду колебаний около 4 мин. Колебания происходят синхронно на двух конечностях. Полученные данные согласуются с результатами единичной тепловизионной регистрации колебаний температуры верхних конечностей с периодом около 3 мин [6]. Синхронность изменения температуры на противоположных конечностях свидетельствует об участии центральной системы терморегуляции [6]. Флуктуация тонуса верхних и нижних конечностей хорошо скоррелирована [5], что позволяет предполагать наличие корреляции колебаний температуры пальцев верхних и нижних конечностей.

Подобные результаты были получены японскими учеными, определявшими спектр колебаний температуры в каждой точке термограммы [7]. Ими показано, что наибольшая амплитуда колебаний температуры с частотой 0.004- 0.005 Гц наблюдается на пальцах кистей и значительно меньшие амплитуды таких колебаний на тыльной стороне кисти.

Анализ вида спектров колебаний температуры, приведенных на рис. 2 б, г показывает быстрое уменьшение амплитуды спектральных компонент при увеличении частоты. Если предполагать, что при-

чиной колебания температуры на поверхности кожи является изменение объемного кровенаполнения сосудов, то данная особенность спектров может объясняться экспоненциальной зависимостью коэффициента затухания от частоты, как было экспериментально показано в [8]. Там же показана высокая степень корреляции колебаний температуры и колебаний кровотока, измеряемого лазерным доплеровским флоуметром особенно в диапазоне нейрогенных и эндотелиальных колебаний с периодом более 20 сек. Для частот более 0.14 Гц амплитуда колебаний температуры на поверхности кожи сопоставима с амплитудой тепловых флуктуаций окружающей среды [8]. Последнее может стать принципиальным ограничением для определения спектра колебаний кровотока в сосудах с периодом менее 7 с на основе измерений колебаний температуры. Такие колебания обычно связывают с влияниями процессов дыхания и сердцебиения.

Измерения температуры на дистальных фалангах верхних конечностей оказывается выгодным по нескольким причинам. Выступающее положение пальцев и относительно низкое содержанием в них жировой ткани не допускает сильной диссипации тепла, переносимого кровью от артерий к поверхности кожи и окружающим тканям. Пальцы кисти снабжены пальцевыми артериями, имеющие мелкие веточки в области дистальных фаланг [9, стр. 304], это ускоряет теплоперенос от крови к поверхности кожи, позволяя косвенно наблюдать динамические явления в артериях, артериолах и капиллярах, основываясь на данных о температуре. Учитывая экспоненциальное затухание амплитуды колебаний температуры для анализа более высокочастотных компонент необходимо выбирать зоны с высокой амплитудой колебаний температуры подкожного теплового источника (кровеносного сосуда) в сочетании с наиболее близким к поверхности анатомическим расположением сосуда. Этим условиям удовлетворяет зона пальцевых артерий, в которой, как показали результаты наших экспериментов, регистрируется максимальная температура фаланг пальцев с высокой амплитудой колебаний.

Управление тонусом кровеносных сосудов конечностей играет важную роль как для поддержания адекватного клеточного кровотока, так и при осуществлении терморегуляции организма человека. Симпатическая нервная активность, является одним из основных регуляторов тонуса сосудов, проявляется в виде непрерывных ритмических сокращений или расслаблений сосудистой стенки [4]. При создании окклюзии в соответствующей конечности происходит смена колебательного характера изменения температуры на монотонное уменьшение. После снятия окклюзии происходит монотонное увеличение температуры, сменяющееся появлением колебаний температуры и постепенной синхронизацией с колебаниями температуры на свободной конечности. Восстановление синхронности колебаний по-видимому, можно считать признаком общего восстановления ритма кровоснабжения, характерного для состояния покоя. Как показали проведенные исследования время восстановления ритмичных колебаний после окклюзии составляет около 1.5 – 3 мин. Изменение колебательного характера температуры на монотонный зарегистрировано при повышении температуры окружающей среды, после тепловой адаптации к новым условиям колебания температуры появлялись снова [8].

Анализ спектров колебаний кровотока в конечностях в различных исследованиях ведется на основе сигналов различной физической природы, дающих информацию о колебаниях показателя микроциркуляции, давления, температуры. Несмотря на обнаруживаемую корреляцию этих сигналов [5, 8, 10], построенные на их основе спектры колебаний имеют отличия в распределении мощности сигнала по частотам. Так, контактные измерения колебаний температуры дают спектры, в которых большая часть энергии сосредоточена в диапазоне 0.01 – 0,04 Гц [10], и перед построением этих спектров отфильтровывают частоты менее 0.01 Гц или в качестве начальной частоты анализа используют нижнюю границу эндотелиальных колебаний 0.0095 Гц [4, 8].

В отличие от контактных измерений, тепловизионные измерения дают спектры с преобладающими компонентами на частотах < 0.01 Гц [6, 7, 11], что подтверждается и нашими экспериментами. Для полного анализа колебаний температуры необходимо исследовать колебания в ультранизкочастотном диапазоне.

Степень корреляции колебаний давления в периферических сосудах и температуры на поверхности кожи до конца не выяснена, находят как полную фазовую согласованность колебаний давления и температуры [10], так и наличие 20-ти секундной задержки изменения температуры относительно изменения давления [5].

Колебания температуры конечностей могут быть вызваны не только модуляцией тонуса периферических сосудов, но и нервной активностью кожи [4], регулирующей кожный кровоток. Наличие по крайней мере двух указанных процессов, необходимо учитывать, устанавливая связь колебаний температуры с колебаниями давления или других параметров кровотока.

Заключение

В результате данного исследования зарегистрирована температурная реакция области дистальных фаланг пальцев на окклюзию плечевой артерии для контрольной группы и группы с нарушениями сосудистой регуляции. Проведена интерпретация зависимостей температуры от времени теста с использова-

нием количественных параметров. По сравнению с контрольной группой в случае сосудистых нарушений наблюдается снижение исходной температуры, снижение разностей исходной и минимальной, максимальной и минимальной, исходной и максимальной температур, снижение скорости увеличения температуры после снятия окклюзии.

Установлено, что наиболее выделяющаяся компонента спектра колебаний температуры имеет частоту около 0.004 Гц. Колебания температуры происходят синхронно на двух руках, колебательный характер температуры соответствует завершению адаптации к внешним воздействующим условиям.

Выявленные особенности температурной реакции на окклюзионную пробу и характер колебаний температуры могут служить диагностическим критерием для оценки функционального состояния кровеносных сосудов.

Литература

1. Крупаткин А.И., Сидоров В.В. Лазерная доплеровская флоуметрия микроциркуляции крови. – М.: Медицина. 2005. 256 с.
2. Тихонова И.В., Танканин А.В., Косякова Н.И. и др. // Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова. 2005. №10. С. 1132–1137.
3. Struel M., Pretec D., Finderle Z., Maver J. // Am. J. Physiol. 1994, Vol. 266, P. 1762–1768.
4. Söderström T., Stefanovska A., Veber M. et al. // Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiology, 2003. Vol. 284, p. 1638–1646.
5. Burton A.C., Taylor R.M. // Am. J. Physiol. 1940. Vol 129. p. 566–577.
6. Godik E.E., Guljaev Yu. V., Markov A.G. et al. // Int. J. of infrared and millimeters waves. - 1987. - Vol. 8. - №5. - P. 517- 533.
7. Kondo K., Kakuta N., Chinzei T. et al. // IEEE. Eng. In Med. & Biol. Soc. 2001. Vol 3. p. 2812–2815.
8. Podtaev S., Morozov M., Frick P. // Cardiovasc. Eng. 2008. Vol. 8, p. 185–189.
9. Цвибель В.Д., Пеллерито Д.С. Ультразвуковое исследование сосудов: перс англ. Под ред. В.В. Митькова, Ю.М. Никитина, Л.В. Осипова.- М.: Издательский дом Видар - М, 2008. – 646 с.
10. Shusterman V., Anderson K.P., Barnea O. // Am. J. Regul Integr. Comp. Physiol. 1997. Vol 273, p. 1173 – 1181.
11. Mabuchi K., Chinzei T., Nasu Y., Yonezawa et al. // Biomed Thermol. 1989. Vol. 9. p. 30–33.

Новые возможности КВЧ-терапии при использовании сочетанных видов воздействия

*И.А. Чесноков, Е.П. Ляпина, Н.И. Синицин, В.А. Елкин, Г.В. Шляхтин,
Н.А. Бушуев, Я.Е. Анисимов, О.Е. Бабиченко*

Перспективность использования электромагнитного излучения (ЭМИ), в первую очередь низкоинтенсивного (НИ), с целью мягкой, не вызывающей деструкцию регуляции функционирования клеток за счет изменения их электромагнитных свойств настоящее время не вызывает сомнения [1, 2, 5]. В тоже время экспериментальными исследованиями доказано, что различные биологические объекты (органы, клетки, субклеточные структуры) чувствительны к ЭМИ различного диапазона [1, 4]. Частотой ЭМИ определяется проникающая способность и особенности биологического действия, используемого для терапевтических целей. В свою очередь, эффективность лечения может зависеть и от других параметров воздействия – локализации, продолжительность и т.д. [1, 2, 3].

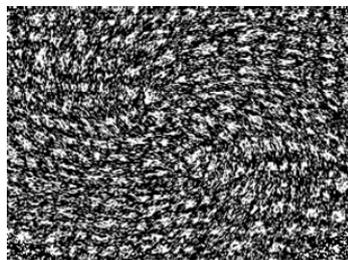
Анализ литературных данных по биологическим эффектам НИ ЭМИ, результатам клинического использования этого вида излучений, собственных исследований позволил сделать вывод о том, что для решения широкого спектра задач, связанных с лечением, реабилитацией пациентов с различной патологией, необходимо создание многофункционального комплекса, позволяющего каждому больному с учетом текущего состояния индивидуально выбирать схему терапии, в том числе использовать сочетание различных диапазонов ЭМИ.

Новым, не используемым ранее, подходом является повышение эффективности терапевтического действия ЭМИ крайне высокочастотного (КВЧ) диапазона (КВЧ-терапия) за счет пропускания его через предварительно структурированную кристаллом с наноструктурной обработкой поверхности межклеточную жидкость - КВЧ/кристаллотерапия (Рис. 1).

В результате проведенной работы разработан лечебно-диагностический комплекс с биологической обратной связью (ЛДК с БОС), предназначенный для экспресс-оценки состояния организма и осуществления неинвазивного, индивидуально подобранного воздействия НИ ЭМИ различного диапазона на биологически активные зоны (БАЗ) или биологически активные точки (БАТ), т.е. в физиотерапевтическом или рефлексотерапевтическом режимах. ЛДК с БОС выполнен в виде многофункционального комплекса с возможностью гибкой переконфигурации состава в зависимости от потребностей медицинского учреждения (Рис. 2).



• Генератор



• Микроструктура рабочей поверхности пластины аппликатора (родонит)

Рис. 1. Генератор НИ ЭМИ КВЧ/ кристалл с наноструктурной обработкой поверхности

Структура ЛДК с БОС может быть представлена в виде блоков: терапевтический, включающий генераторы НИ ЭМИ различного диапазона – КВЧ типа «белый шум» или моночастотного излучения, оптического (красного, синего, желтого, зеленого цветов), инфракрасного (ИК) диапазонов, диапазона лазерного излучения, НИ ЭМИ КВЧ/кристалл с наноструктурной обработкой поверхности; диагностический, представляющий из себя прибор для осуществления электроакупунктурной диагностики по модифицированному методу Накатани и блок программно-математического обеспечения.

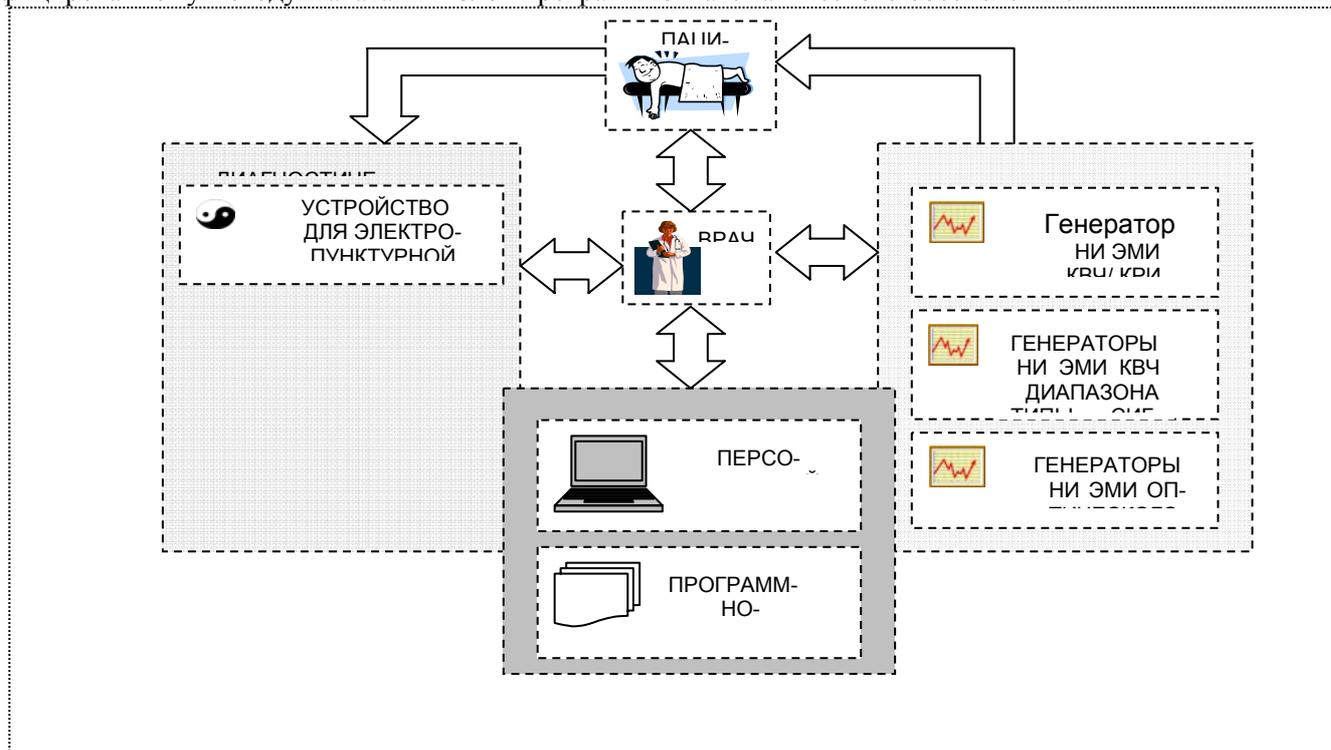


Рис. 2. Структурная схема ЛДК с БОС

В отличие от существующих медицинских аппаратов подобного класса разработанный ЛДК с БОС обладает более широкими функциями терапевтического воздействия за счет многообразия возможных диапазонов и режимов (моно- или сочетанное воздействие), а также использования КВЧ/кристаллотерапии, принцип действия которой не имеет мировых аналогов и позволяет увеличить проникающую способность КВЧ излучения и, соответственно, повысить его эффективность.

Существенным достоинством комплекса является наличие БОС, позволяющей анализировать состояние организма до и в процессе лечения, выбирать наиболее оптимальные точки воздействия, корректировать схему терапии, оценивать результаты воздействия на организм ЭМИ.

Повышение эффективности работы врача при использовании ЛДК с БОС в значительной мере связано с разработкой оригинального программно-математического обеспечения, предназначенного для управления процессом сбора и анализа данных, отражающих функциональное состояние биосистемы, и

определения параметров терапевтического воздействия. Программно-математический блок ЛДК включает: режим регистрации пациентов; режим перезаписи значений, полученных при электроакупунктурной диагностике на персональный компьютер или Ноутбук с обработкой результатов измерений; режим оптимизации выбора точек для осуществления терапевтического воздействия; режим совокупной оценки результатов лечения. Наличие в ЛДК с БОС программного обеспечения облегчает работу медицинского персонала, дает возможность значительно снизить требования к его квалификации и, соответственно, расширить спектр учреждений, способных использовать данную аппаратуру в лечебных целях.

Потенциальными потребителями ЛДК с БОС являются лечебно-профилактические учреждения различной организационно-правовой формы и специализации. В первую очередь это физиотерапевтические отделения поликлиник и стационаров, санаторно-курортных учреждений, медицинские центры.

Разработанный ЛДК с БОС позволяет:

- сократить сроки стационарного лечения широкого спектра заболеваний;
- достичь устойчивой ремиссии при хронических заболеваниях и улучшить качество жизни пациентов;
- расширить возможности амбулаторного лечения;
- повысить эффективность терапии при снижении количества и/или дозы применяемых лекарственных средств или полном отказе от их использования;
- сократить сроки реабилитационного периода.

Литература

1. Бецкий О.В., Девятков Н.Д., Кислов В.В. // Биомедицинская радиоэлектроника-1998.-№4.-с.13-29.
2. Голант М.Б. //Биофизика-1989.-Т.XXIV, вып. 6.-С.1007-1614.
3. Теппоне М.В., Веткин А.Н., Кротенко А.А., Миляев О.И. //Сб. докл. Междунар. симпоз. «Миллиметровые волны нетепловой интенсивности в медицине»-Т.1.-М: ИРЭ АН СССР. -1991.-С.201-207.
4. Черняков Г.М., Корочкин В.Л., Бабенко А.П. и др. //Миллиметровые волны в медицине и биологии.-М.,1989.-С.140-167.
5. Чуян Е.Н., Темурыянц Н.А., Московчук О.Б., Чирский Н.В., Верко Н.П., Туманянц Е.Н., Пономарева. Физиологические механизмы биологических эффектов низкоинтенсивного ЭМИ КВЧ. - Симферополь: ЧП «Эльиньо», 2003.-448 с.

Влияние динамической электронейростимуляции на аккомодационные способности глаза человека

В. В. Бакуткин, В. Ф. Киричук, Э. В. Кузнецова

Задача исследования – изучить значение динамической электронейростимуляции в профилактике и лечении нарушений аккомодации в различных возрастных группах.

Актуальность темы

В настоящее время, в условиях широкого применения современных средств информатизации, зрительная система является основной функциональной системой организма человека, обеспечивающей поступление до 85 % информации в головной мозг из окружающего мира.

Высокий уровень статических и динамических зрительных нагрузок на глаза человека, проявляющихся в различных сферах его деятельности, приводит к заболеваниям, связанными с функциональными нарушениями аккомодационного аппарата глаза. Детский и юношеский контингент населения страны более подвержен избыточному воздействию на аккомодационный аппарат глаза, прежде всего за счет высокого темпа повсеместной компьютеризации и внедрения в практическую жизнь новых информационных технологий, предусматривающих возможность долговременного получения видеoinформации.

Согласно данным НИИ глазных болезней РАН на март 2006 года, в России около 85 % людей в возрасте от 14 до 45 лет, деятельность которых связана со зрительным напряжением, в той или иной степени пренебрегают правилами зрительной эргономики, вследствие чего 55 % из них имеют приобретенные патологии зрения (близорукость, дальнозоркость, спазм аккомодации). Таким образом, связь с чрезмерными зрительными нагрузками очевидна. При этом прирост миопии высокой степени практически не изменился. Чаще всего встречается миопия слабой и средней степеней без значительных изменений в сетчатке.

Особенно заметно прогрессирование миопии у детей. Так в начальных классах процент миопов составляет 4-5%, а к окончанию школы - около 60%. Введен специальный термин – прирост количества близоруких в год. Он составляет около 5 %. Пики приходятся на 7 – 9 и 12 – 14 лет. В вышеуказанные возрастные периоды и среди учащихся гимназий и лицеев прирост выше и может достигать 7 – 10%. Исследования известных отечественных и зарубежных специалистов-офтальмологов (Кравкова С.В., Анина В.Ф., Розенблюма Ю.З., Волкова В.В., Дашевского А.И., Грегори Р.Л., Глассера А., Кауфмана П.) в

области влияния зрительных нагрузок на глаза человека показали, что в большинстве случаев физиологическим нарушениям подвержен исполнительный элемент аккомодационного аппарата глаза – цилиарная (аккомодационная) мышца. Формирование приобретенной миопии и ее прогрессирование, несмотря на пристальное внимание специалистов, остается большой социальной проблемой. Имеющиеся методы лечения не решают существующей проблемы, поэтому создание новых направлений в лечении представляется перспективным. Это подчеркивает актуальность решаемых задач, направленных на разработку и внедрение в офтальмологическую практику новых способов и технических средств восстановления деятельности аккомодационного аппарата глаза человека, что позволит снизить формирование и прогрессирование близорукости. Механизм развития миопии связан с несколькими факторами: длительное пребывание глазного яблока в состоянии настройки зрения на близком расстоянии, что приводит к перенапряжению цилиарной мышцы, ее спазму; слабость склеры и подверженность к ее перерастяжению, длительная фиксация глазного яблока в этом положении, что способствует переходу спазма аккомодации в осевую близорукость; ухудшение кровоснабжения глазного яблока и головы в целом. Это связано с нагрузками на позвоночник в сидячем положении, нарушением осанки. Как правило, у таких пациентов выявляется ангиоспазм сетчатки, головного мозга, нарушение венозного оттока; общая астенизация организма.

Аккомодацией глаза называют его способность к рефлекторной перефокусировке своей оптической системы применительно к меняющимся расстояниям до объекта зрительной фиксации.

Механизм аккомодации состоит из нескольких компонентов, основным из которых является хрусталиковый, поскольку аккомодация изменяется при изменении оптической силы хрусталика. Этот процесс осуществляется за счет деятельности цилиарной мышцы.

При ослабленной аккомодационной способности усиленная зрительная работа на близком расстоянии становится для глаз непосильной нагрузкой. В этих случаях организм вынужден так изменить оптическую систему глаз, чтобы приспособить её к работе на близком расстоянии. Это достигается главным образом за счет удлинения переднезадней оси глаза в период его роста и формирования рефракции.

Слабость аккомодационного аппарата может быть следствием врожденной морфологической неполноценности ресничной мышцы, её недостаточной тренированности или воздействия на неё общих нарушений и заболеваний организма. Причиной ослабления аккомодации является также недостаточное кровоснабжение ресничной мышцы. Снижение же её работоспособности приводит к ещё большему ухудшению гемодинамики глаза. Хорошо известно, что мышечная деятельность является мощным активатором кровообращения.

Остановимся более подробно на анатомическом строении цилиарной мышцы (рис. 1). Средняя оболочка глазного яблока - сосудистый тракт (*uvea*), эмбриогенетически соответствует мягкой мозговой оболочке и состоит из трех частей: собственно сосудистой оболочки (*хориоидеи*), цилиарного тела (*corpus ciliare*) и радужной оболочки (*iris*).

Цилиарное тело недоступно осмотру невооруженным глазом в отличие от радужной оболочки. Только при гониоскопии, у вершины камерного угла можно видеть небольшой участок передней поверхности цилиарного тела, слегка прикрытого нежными волокнами увеальной части трабекулярного аппарата. На вертикальном срезе глазного яблока ресничное (цилиарное) тело имеет форму кольца шириной, в среднем, 5-6 мм (в носовой половине и вверху 4,6-5,2 мм, в височной и внизу - 5,6-6,3 мм), на меридиональном - треугольника, выступающего в его полость.

В цилиарном теле, как и в радужной оболочке различают: мезодермальную часть, состоящую из мышечной и соединительной ткани, богатой сосудами и нейроэктодермальную, ретинальную, состоящую из двух эпителиальных листков. Макроскопически в этом поясе собственно сосудистой оболочки выделяют две части: плоская часть цилиарного тела (*orbiculus ciliaris*), шириной 4 мм, граничит с *ora serrata* сетчатки и ресничная часть цилиарного тела (*corona ciliaris*), шириной 2 мм, с 70-80 беловатыми ресничными отростками (*processus ciliares*).

Гистологически в ресничном теле различают несколько слоев, которые в направлении снаружи внутрь располагаются в следующем порядке: мышечный, сосудистый, базальная пластинка, пигментный и беспигментный эпителий (*pars ciliaris retinae*) и, наконец, *membrana limitans interna*, к которой крепятся волокна ресничного пояса.

Гладкая ресничная мышца начинается у экватора глазного яблока от нежной пигментированной ткани супрахориоидеи в виде мышечных звезд, число которых по мере приближения к заднему краю мышцы быстро увеличивается. В конечном итоге они сливаются между собой и образуют петли, дающие видимое начало уже самой ресничной мышце. Происходит это на уровне зубчатой линии сетчатки.

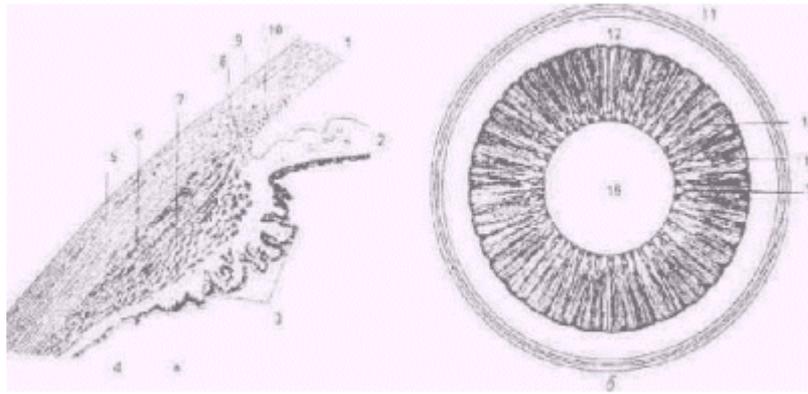


Рис. 1. Макроструктура ресничного тела на меридиональном (а) и фронтальном (б) срезах глазного яблока.

а - меридиональный срез глазного яблока:

1 - роговица; 2 - радужка; 3 - ресничные отростки; 4 - сосудистый слой ресничного тела; 5 - склера; 6 и 7- меридиональные и циркулярные волокна ресничной мышцы; 8 - большой артериальный круг радужки; 9 - склеральный синус; 10 - трабекулярная диафрагма.

б - фронтальный разрез через передний отдел глазного яблока, вид с внутренней стороны, стекловидное тело удалено:

11 - ora serrata retinae; 12 - orbiculus ciliaris; 13 - corona ciliaris; 14 - processus ciliaris; 15 - zonula ciliaris; 16 - lens.

В наружных слоях мышцы образующие ее волокна имеют строго меридиональное направление (*fibrae meridionales*) и носят название мышцы Брюкке (*m. Brucii*). Более глубоко лежащие мышечные волокна приобретают сначала радиальное направление (*fibrae radiales*, мышца Иванова, 1869), а затем циркулярное - мышца Мюллера (*fabrae circulares*, *m. Mulleri*, 1857). Радиальная и циркулярная мышцы иннервируются глазодвигательным нервом, являются дезаккомодационными, так как способствуют расслаблению аккомодации, а продольные волокна - симпатическим. Чувствительная иннервация обеспечивается из *plexus ciliaris*, образованного длинными и короткими ветвями ресничных нервов.

Внутренняя поверхность ресничного тела связана с хрусталиком посредством так называемого ресничного пояса (*zonula ciliaris*), состоящего из множества очень тонких стекловидных волоконцев (*fibrae zonulares*). Этот пояс играет роль подвешивающей связки хрусталика и вместе с ним, а также с ресничной мышцей, составляет единый аккомодационный аппарат глаза.

При сокращении мышцы Брюкке ослабляется натяжение цинновых связок, которое тут же компенсируется изменением формы хрусталика за счет его эластических свойств. При спазме аккомодации более слабые кольцевые и радиальные волокна цилиарной мышцы не могут дезаккомодировать в полной мере. Это приводит к постоянному сокращению цилиарного тела, характерного для спазма аккомодации, выдавливанию из него крови, увеличению супрахориоидального пространства, что сопровождается ухудшением питания цилиарного тела и заднего отдела склеры. В результате всех вышеперечисленных причин возникает необходимость стимуляции дезаккомодационных мышц цилиарного тела.

Ресничное тело выполняет следующие функции: вырабатывает внутриглазную жидкость (ресничные отростки и эпителий) и участвует в акте аккомодации (мышечная часть с ресничным пояском и хрусталиком).

У новорожденных цилиарное тело развито недостаточно. Формируется полностью к 7-10-летнему возрасту.

Теоретическая основа метода электронейростимуляции

Способность электрического тока вызывать определенные физиологические реакции в зрительной системе привлекала внимание естествоиспытателей еще в XIX веке (Вольта, Пуркинье, Гельмгольц) и многих ученых и офтальмологов XX века (Brindlay, Clansen, Potts, Шевелев И.Н., Островский М.А.). Благодаря трудам профессоров Богословского А.И. и Семеновской Е.Н. электрофизиологическая диагностика стала широко использоваться в офтальмологической практике как для исследования функционального состояния нейрозрительной системы человека, так и для проведения лечебного воздействия.

Электростимуляция - это усиление деятельности органов или систем организма путем раздражения их электрическим током. Терапевтический эффект электростимуляции: активация репаративных процессов внутриклеточной и тканевой регенерации, увеличение содержания и синтеза белка в клетках, активация регионального и местного кровотока. Электростимуляция улучшает кровоснабжение управляющей хрусталиком цилиарной мышцы и сетчатки.

В офтальмологической практике широко использовалась низкочастотная электронейростимуляция (8 – 12 Гц) для лечения патологий зрительного нерва, поскольку данная частота соответствует альфа-ритму головного мозга.

Показания к электростимуляции: атрофия зрительного нерва различного генеза, дистрофические поражения сетчатки, спазм аккомодации, миопия, гиперметропия, астигматизм, амблиопия, косоглазие, птоз, пресбиопия, врожденная патология элементов зрительного анализатора, катаракта (для предупреждения развития зрительной депривации и подготовки к операции), профилактическая стимуляция лиц работающих в режиме зрительного напряжения.

Противопоказания: повышенная чувствительность к электрическому току, острые воспалительные заболевания глаза, внутриглазное кровоизлияние, высокая близорукость, беременность, эпилепсия, онкологические заболевания, наличие искусственного водителя ритма сердца у пациента.

Физиологические особенности волокон вегетативной нервной системы

Волокна нервов вегетативной нервной системы в 2-5 раз тоньше волокон соматических нервов. Отсюда различная скорость проведения нервных импульсов. В соматических нервах нервные импульсы распространяются со скоростью до 120 – 140 м/с, в парасимпатических – 10 – 20 м/с, в симпатических – 0,4 – 0,5 м/с. Волокна нервов вегетативной нервной системы менее возбудимы и обладают более продолжительным рефрактерным периодом, чем соматические нервы, поэтому для возбуждения вегетативных нервов необходимо более сильное раздражение.

Большинство органов получают двойную вегетативную иннервацию.

Физиологические особенности гладких мышц

Мембранный потенциал покоя в гладких мышцах меньше (от -30 до -70 мВ), чем в скелетных (-90 мВ). При этом возбудимость гладких мышц меньше, чем скелетных. Это связано с участием медленных кальциевых каналов. За счет низкой возбудимости потенциала действия в гладких мышечных волокнах с последующей волной сокращения возникает при поступлении к мышце не одиночного импульса, а целой серии с частотой 1 имп/с и выше. Возбуждение в гладких мышцах может передаваться с одного волокна на другое (за счет нексусов). Лабильность гладкой мышцы также меньше, чем в скелетной, а рефрактерный период более продолжительный. За счет длительного рефрактерного периода гладкая мышца сокращается по типу одиночного удлиненного мышечного сокращения, которое происходит медленнее и продолжительнее.

Гладкие мышцы цилиарного тела не обладают автоматией, их мембранный потенциал стабилен (-60 - -70 мВ). Базальный тонус имеет нейрогенное происхождение, то есть обусловлен поступлением нервных импульсов по вегетативным нервным волокнам.

Волокна нервов вегетативной нервной системы в 2-5 раз тоньше волокон соматических нервов. Отсюда различная скорость проведения нервных импульсов. В соматических нервах нервные импульсы распространяются со скоростью до 120 – 140 м/с, в парасимпатических – 10 – 20 м/с, в симпатических – 0,4 – 0,5 м/с. Волокна нервов вегетативной нервной системы менее возбудимы и обладают более продолжительным рефрактерным периодом, чем соматические нервы, поэтому для возбуждения вегетативных нервов необходимо более сильное раздражение.

Цилиарное тело получает двойную вегетативную иннервацию.

Методика эксперимента и экспериментальная установка

Эксперимент проводили при помощи универсального штатива с закрепленным на нем миографом и писчиком (рис. 2). Миограмма записывалась на барабане быстровращающегося кимографа.

Выделили гладкую мышцу желудка лягушки и закрепили ее на крючке миографа. Раздражали мышцу желудка электрическим током различной интенсивности (от 1 Гц до 200 Гц)



Рис. 2. Фотография экспериментальной установки

На рис. 3 приведена типичная миограмма глазных мышц. Из полученных миограмм видно, что гладкая мышца, практически не реагирует на электрический ток низкой частоты (10 Гц), отсутствует реакция на ток высокой частоты (200 Гц). Наибольшее сокращение получено при воздействии токами среднего диапазона (77 – 100 Гц).

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

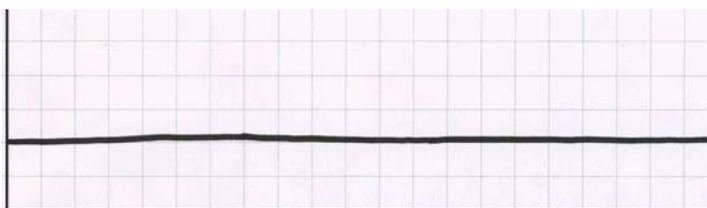


Рис. 3 Миограмма гладкой мышцы при раздражении электрическим током 10 Гц

Материалы и методы

Производили неинвазивную ДЭНС цилиарной мышцы глаза, реагирующую на частоту 77 Гц, при помощи аппарата «ViDENS» (Россия, г. Екатеринбург). Курс лечения составлял до 10 сеансов длительностью от 3 до 10 минут в сочетании с воздействием на позвоночник в области 7 шейного позвонка в течение 5 мин с частотой 10 Гц. Оценку эффективности воздействия на цилиарную мышцу осуществляли по многим показателям, в том числе и по рефракции глаза.

Под наблюдением находилось 115 пациентов, получивших комплексное лечение миопии в возрасте от 5 до 18 лет. Все они прошли офтальмологическое обследование (визометрия, авторефрактометрия, объем аккомодации, проведена коррекция).

- Астенопические жалобы предъявляли 76 человек.
- Прогрессирование миопии 1,0 Дптр в год и более отмечали 72 пациента (66%).
- Повторно курс лечения получали 36 человек. Среди них прогрессирование миопии на 1,0 Дптр в год и более у 15 человек(41%) .

Таблица 1. Распределение по степени миопии

Группы исследования	Спазм аккомодации		Миопия слабой степени		Миопия средней степени		Всего	
	Число	Процент	Число	Процент	Число	Процент	Число	Процент
5-7 лет	13	44,8%	11	37,9%	5	17,2%	29	100%
8- 12 лет	14	26,4%	28	52,8%	11	20,8%	53	100%
13-18 лет	6	18,2%	14	42,4%	13	39,4%	33	100%
Мальчики	18	34%	24	45,3%	11	20,7%	53	100%
Девочки	15	24,2%	31	50%	16	25,8%	62	100%

- Астенопические жалобы в конце лечения не предъявлялись 70 пациентами (92%).
- Острота зрения повысилась от 0,1 до 0,4 (без коррекции).
- Коррекция уменьшилась на 0,5 – 2,0 Дптр.

Оценка эффективности лечения проводилась по следующим параметрам:

- острота зрения,
- авторефрактометрия,
- измерение положительной части относительной аккомодации.

Полученные результаты

• Переносимость терапии методом динамической электронейростимуляции (ДЭНС) была хорошей. Жалоб пациенты не предъявляли. Мощность электрических импульсов регулируется в зависимости от индивидуальной переносимости электрического тока с помощью функции «Тест».

- Оценивались показатели остроты зрения и запас аккомодации до и после проведенного лечения. Наибольший эффект получен при лечении спазмов аккомодации (92%) и миопии слабой степени (85%). При миопии средней степени эффективность ниже (79%), но также очень высока.
- Эффект от лечения сохранялся в течении 3 – 6 месяцев. Из чего следует, что при назначении повторных курсов плановой терапии возможно добиться стабилизации процесса прогрессирования близорукости.

- Сочетание с другими методами лечения (магнитотерапия, лазеротерапия, оптическая гимнастика) возможно.

Таблица 2. Параметры миопии

	Спазм ции	аккомодации	Миопия степени	слабой	Миопия степени	средней
Положительная динамика	31	92%	45	85%	23	79%
Без динамики	2	8%	8	15%	6	21%
Всего	33		53		29	

Клинические примеры

1. Пациент Н. 23 г. Работает за компьютером не менее 6 часов в день. Предъявляет астенопические жалобы. Зрение всегда было хорошим. Объективно:

Vis OD= 0,8 с (-)0,25 дптр=1,0

Vis OS= 0,8 с (-)0,5 дптр=1,0

Положительная часть относительной аккомодации (-)1,5дптр

Проведено лечение с применением ДЭНС-терапии (10 сеансов), частота 77 Гц

Vis OD=1,0

Vis OS=1,0

Положительная часть относительной аккомодации (-)5,0дптр

2. Пациент К, 17 лет. Учится в университете. Зрительные нагрузки высокие. Жалобы на ухудшение зрения.

Объективно:

Vis OD= 0,3 с (-)1,0 дптр=1,0

Vis OS= 0,3 с (-)1,0 дптр=1,0

Положительная часть относительной аккомодации (-)1,5дптр

Проведено лечение с применением ДЭНС-терапии (10 сеансов), частота 77 Гц

Vis OD=1,0

Vis OS=1,0

Положительная часть относительной аккомодации (-)3,0дптр

3. Пациент К, 20 лет. Учится в университете. Работает за компьютером. Зрительные нагрузки высокие. Жалобы на ухудшение зрения, зрительную усталость.

Объективно:

Vis OD= 0,07 с (-)3,5 дптр=1,0

Vis OS= 0,07 с (-)3,75 дптр=1,0 не четко

Положительная часть относительной аккомодации (-)2,5дптр

Проведено лечение с применением ДЭНС-терапии (10 сеансов), частота 77 Гц

Vis OD=0,2 с (-)2,75 дптр=1,0

Vis OS= 0,2 с (-)2,75 дптр=1,0

Положительная часть относительной аккомодации (-)4,5дптр

4. Пациент Б, 10 лет. Учится в гимназии и музыкальной школе. Миопия прогрессирует.

Объективно:

Vis OD= 0,1 с (-)4,0 дптр=1,0

Vis OS= 0,1 с (-)4,0 дптр=1,0

Положительная часть относительной аккомодации (-)0,5дптр

Проведено лечение с применением ДЭНС-терапии (10 сеансов), частота 77 Гц

Vis OD=0,2 с (-)2,75 дптр=1,0

Vis OS= 0,2 с (-)2,75 дптр=1,0

Положительная часть относительной аккомодации (-)3,5дптр

5. Пациент Г, 9 лет. Зрение ухудшается с 7 лет.

Объективно:

Vis OD= 0,2 с (-)1,5 дптр сyl(-)0,75 ax 0=0,6

Vis OS= 0,07 с (-)1,5 дптр сyl(-)0,75 ax 0=0,5

Положительная часть относительной аккомодации (-)1,0дптр

Проведено лечение с применением ДЭНС-терапии (10 сеансов), частота 77 Гц

Vis OD=0,4 с (-)1,0 дптр=1,0

Vis OS= 0,4 с (-)1,0 дптр=0,9

Положительная часть относительной аккомодации (-)4,5дптр

Обсуждение полученных результатов

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить эффект электростимуляции на цилиарную мышцу. Выявлена частота воздействия, оптимум которой находится в диапазоне 70-80 (в среднем 77 гц). Низкочастотная стимуляция и высокочастотная электростимуляция не оказывают стимулирующего воздействие на гладкомышечную ткань. Дальнейшие клинические результаты подтвердили возможность воздействия на цилиарную мышцу глаза. Применение электростимуляции при миопии увеличивает запас аккомодации, повышает резерв мышечной активности. Изменение параметров запаса аккомодации свидетельствует о влиянии динамической электростимуляции на цилиарную мышцу, которая является основным компонентом аккомодационного аппарата глаза. Это открывает широкие возможности использования динамической электростимуляции в клинической практике.

Заключение

Полученные экспериментально-клинические результаты позволяют рекомендовать метод динамической электростимуляции для профилактики и лечения пациентов различных возрастных групп с

нарушениями аккомодации и предъявляющих астенопические жалобы. Наиболее эффективно применение ДЭНС-терапии для профилактики развития и лечения миопии слабой и средней степеней.

Литература

1. Э.С. Аветисов. О патогенезе миопии и некоторых новых возможностях ее профилактики и лечения. III Всероссийский съезд офтальмологов. Тезисы докладов. 1975г.
2. В.М. Петухов, А.В. Медведев «Особенности возникновения и прогрессирования школьной близорукости в условиях современного учебного процесса и ее профилактика». Самара 2005 г.
3. А. М. Шамшинова, В. В. Волков Функциональные методы исследования в офтальмологии. Москва «Медицина» 1999г.
4. Е. И. Ковалевский. Офтальмология. Москва «Медицина» 1995г.
5. В. Ф. Ананин. Механизм близорукости. Москва. 1996г.
6. VIII конференция по использованию ДЭНС-терапии в медицинской практике. Тезисы докладов. Екатеринбург 2006г.
7. В. Ф. Ананин монография «Аккомодация и близорукость» Москва, Мединформ, 1992.
8. В. Ф. Киричук, О.Н. Антипова, Н.Е. Бабиченко «Физиология человека» Саратов, 2006
9. З. М. Сафина «Электрофизиологические характеристики зрительных функций при чрескожной электростимуляции глаз». Дис. ... канд. мед. наук. М., 1995.
10. Бабенко В.В., Крюковских О.Н. К вопросу о механизмах активации зрительной функции в результате электростимуляции глазного яблока// Сравнительная физиология ВНД человека и животных. –М., 1998.
11. Голубцов К.В., Крутов С.В., Куман И.Г., Рябцева А.А., Хейло Т.С., Шигина Н.А. «Применение электрического тока в диагностике и лечении патологии зрительного нерва и сетчатки» Русский медицинский журнал.

Использование наночастиц и фотосенсибилизаторов при фотодинамическом воздействии на бактерии рода *staphylococcus*

Е.С. Тучина, Н.М. Абаева

Введение

Фотодинамическая терапия (ФДТ) возникла в 1950 году, когда были синтезированы одни из первых фотосенсибилизаторов – производные гематопорфирина. ФДТ довольно быстро нашла свое место в онкологии и оказалась полезной в лечении больных раком различных стадий и локализаций, а также в целом ряде неопухолевых заболеваний [1-3].

В настоящее время фотодинамическое воздействие используется для лечения раковых заболеваний, при антимикробной терапии, все более распространено при проведении различных физиотерапевтических и косметических процедур [1-5]. Данный метод основан на сочетанном действии лазерных или светодиодных источников излучения и красителей-фотосенсибилизаторов [3-5].

Возбудителями многих кожных заболеваний являются бактерии рода *Staphylococcus*. Ранее наибольшее значение придавали виду *S. aureus*. Но в последнее время в клиническом материале все чаще обнаруживают возбудителей, относящихся к группе так называемых коагулазоотрицательных стафилококков, среди которых преобладают такие виды как *S. epidermidis*, *S. saprophyticus*, *S. schleiferi*, *S. hominis*, *S. capitis*, *S. warnery* [5-7].

Известно более 400 веществ, обладающих свойствами фотосенсибилизаторов, среди которых производные хлоринов, бензопорфиринов, нафтало- и фталоцианинов [1-6]. Альтернативой или дополнением к существующим фотосенсибилизаторам могут стать наночастицы различной природы и структуры [8-10].

Нанокатализаторы принципиально отличаются от фотосенсибилизаторов механизмом генерации активных форм кислорода. Молекула кислорода на поверхности наночастицы изначально находится в триплетном состоянии. Аналогичная молекула фотосенсибилизатора содержит связанный, каталитически неактивный синглетный кислород. Только под влиянием фотовоздействия его молекула переходит в триплетное состояние и становится готовой к участию в активизации кислорода среды [10].

Широко известно, что наночастицы серебра обладают выраженным бактерицидным эффектом. Антимикробную активность демонстрируют наночастицы меди, цинка, железа, оксидов металлов [8, 9]. Существенные преимущества перед серебряными наночастицами имеют наночастицы диоксида титана. Титан не относится к группе тяжелых металлов, не является ксенобиотиком, эффективно генерирует синглетный кислород [10].

Мы предполагаем, что сочетание пигментных фотосенсибилизаторов и наночастиц при фотодинамическом воздействии увеличит антимикробную активность каждого из компонентов.

Целью работы являлось изучение действия нанокрасителей на основе смеси наночастиц и фотосенсибилизаторов в сочетании со светодиодным и лазерным излучением на условно-патогенные микроорганизмы рода *Staphylococcus*.

Материалы и методы

Использовали источник красного излучения: светодиод с максимумом спектра испускания $\lambda=625\pm 15$ нм и плотностью мощности 33 мВт/см², источник синего излучения: светодиод с максимумом спектра испускания $\lambda=405\pm 20$ нм и плотностью мощности $31,5$ мВт/см². В качестве источника инфракрасного излучения применяли медицинский прибор (Opto Power Corp., Tucson, Arizona) с максимумом спектра испускания $\lambda=805\pm 15$ нм, плотностью мощности излучения – 50 мВт/см². Во всех экспериментах использовали непрерывный режим излучения. Время облучения варьировали от 5 до 30 мин.

Объектами исследования являлись микроорганизмы: *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis* (метициллин-чувствительный (MS) и метициллин-устойчивый (MR) штаммы). Микроорганизмы выращивали при температуре 37 °С на плотной питательной среде.

В качестве фотосенсибилизатора использовали $0,0025$ % водный раствор метиленового синего (МС) и $0,01$ % водный раствор индоцианина зеленого. Фотокатализатором служили наночастицы диоксида титана (TiO₂) в концентрации $0,02$ %.

Для проведения экспериментов использовали схему, разработанную ранее [12]. Для создания асептических условий иммунологический полистирольный 96-луночный планшет помещали в стеклянный или пластиковый корпус. Источник света располагали над ячейками планшета. При постановке опытов использовали суточную культуру исследуемого штамма. Бактериальную взвесь готовили в стерильном физиологическом растворе; конечная концентрация составляла 5 тыс. микробных клеток на 1 мл. Из разведения микроорганизмов 10000 мк/мл $0,1$ мл взвеси вносили в $0,9$ мл раствора фотосенсибилизатора, инкубировали в течение 10 мин необходимого времени без доступа света. Из конечного разведения, а также из раствора фотосенсибилизатора бактериальную взвесь в объеме $0,2$ мл вносили в ячейки планшета. Воздействие проводили на бактериальные клетки во взвеси, находящейся в соответствующих ячейках последовательно увеличивая дозу излучения. После воздействия взвеси бактерий переносили на чашки Петри с плотной питательной средой и равномерно распределяли по поверхности стерильным шпателем. Учет результатов проводили путем подсчета числа колониеобразующих единиц (КОЕ) через $24 - 72$ часа после инкубации при 37°C . Контролем служили взвеси бактерий не обработанные сенсибилизатором и не подвергнутые облучению. Каждый эксперимент проводили в десятикратной повторности.

Результаты

Светодиодное синее излучение (405 нм) подавляло жизнеспособность бактерий рода *Staphylococcus* при обработке их клеток наночастицами диоксида титана. Сокращение числа КОЕ *S. aureus* и *S. epidermidis* MS достигало 80 %. Метициллин-устойчивый штамм *S. epidermidis* был менее подвержен данному воздействию: снижение числа КОЕ отмечено на 38 % (рис. 1). Обработка клеток стафилококков метиленовым синим приводила к снижению их выживаемости после облучения красным светом (625 нм). Сокращение числа КОЕ отмечено в среднем на $80 - 90$ % (рис. 1).

Комбинированное светодиодное излучение ($405; 625$ нм) оказывало угнетающее действие на микроорганизмы *S. aureus*. Снижение числа КОЕ происходило после 5 мин облучения синим и красным светом на 25 %, после 10 мин – на 40 %, после 15 мин – на 65 %, после 30 мин – на 90 %. Применение нанокрасителя (TiO₂ + МС) приводило к существенному сокращению бактериальной популяции. Уже после 10 мин облучения, использование нанокрасителя в $2-4$ раза повышало антибактериальный эффект фотодинамического воздействия, к 30 мин воздействия сокращение популяции *S. aureus* отмечено на 93 % (рис. 1, А).

Действие комбинированного светодиодного излучения ($405; 625$ нм) на клетки метициллин-устойчивого штамма *S. epidermidis* носило сходный угнетающий характер (снижение числа КОЕ происходило в среднем на $25 - 74$ % относительно контроля). Метициллин-чувствительный штамм *S. epidermidis* был несколько более устойчив к данному воздействию. Использование нанокрасителя обладало выраженным подавляющим эффектом: сокращение популяции исследованных штаммов *S. epidermidis* отмечено на $80 - 95$ % после 30 мин экспозиции комбинированного светодиодного излучения ($405; 625$ нм) (рис. 1, Б, В).

Весьма эффективно для подавления развития условно-патогенных микроорганизмов было использование лазерного инфракрасного (805 нм) излучения и нанокрасителя на основе диоксида титана и индоцианина зеленого.

Инфракрасное лазерное излучение (805 нм) в используемых дозах незначительно подавляло рост бактерий *S. aureus* и *S. epidermidis* MR (снижение КОЕ на $10 - 40$ % относительно контроля); при экспозиции 15 мин стимулировало рост *S. epidermidis* MS (рис. 2).

Применение нанокрасителя (TiO_2 + ИЗ) в сочетании с инфракрасным лазерным излучением (805 нм) вызывало значительное снижение численности бактериальных популяций. Для *S. aureus* сокращение числа КОЕ отмечено на 50 – 75 % относительно контроля, для *S. epidermidis* MS – на 75 – 80 %, для *S. epidermidis* MR – на 78 – 90 % (рис. 2).

Обсуждение

В норме доля бактерий *S. aureus* составляет не более 5% от всего числа микроорганизмов – обитателей кожи [7]. Контроль численности бактерий данного вида у здоровых людей, эффективное уничтожение при различных гнойно-воспалительных заболеваниях кожи является одной из приоритетных задач фотодинамической терапии [13, 14]. В клетках *S. aureus* содержатся каротиноиды, которые обеспечивают относительную устойчивость бактерий к облучению [15]. Как показано в ходе наших исследований использование комбинированного светодиодного излучения (405; 625 нм) и нанокрасителя (TiO_2 + МС) существенно подавляет жизнеспособность золотистого стафилококка.

Различия в реакциях на фотодинамическое воздействие двух штаммов *S. epidermidis* могут быть объяснены присутствием в клетках метициллин-устойчивого стафилококка плазмид [7, 14]. Вполне вероятно, что гены, содержащиеся в плазидах, кодируют не только факторы устойчивости бактерий к антибиотиками. Под контролем дополнительных генов могут синтезироваться нетипичные компоненты клеточной стенки, плазматической мембраны и т.п., которые и определяют чувствительность или устойчивость клеток к действию света.

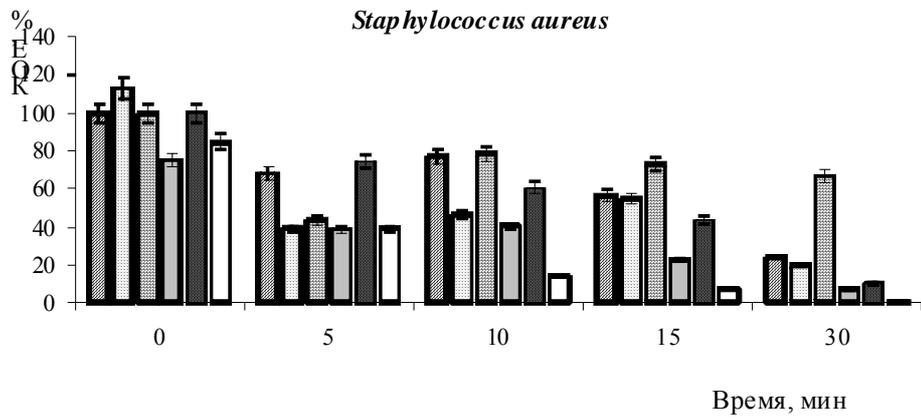
Сходными причинами можно объяснить и ответ клеток стафилококков на действие инфракрасного излучения в сочетании с фотосенсибилизаторами. При этом необходимо отметить, что сочетание «ИК-излучение + индоцианин зеленый + наночастицы» приводило к более выраженному подавлению *S. epidermidis*, а сочетание «комбинированное излучение + метиленовый синий + наночастицы» - к угнетению *S. aureus*.

В ходе исследования не установлено полного подавления роста исследуемых микроорганизмов. Для повышения эффективности воздействия вероятно необходимо изменить концентрацию наночастиц, а также параметры излучения (дозу и плотность мощности). Представляется важным расширить спектр используемых видов микроорганизмов с различными физиологическими особенностями, что позволит дать более точное объяснение разнообразных реакций бактериальных клеток на фотовоздействие.

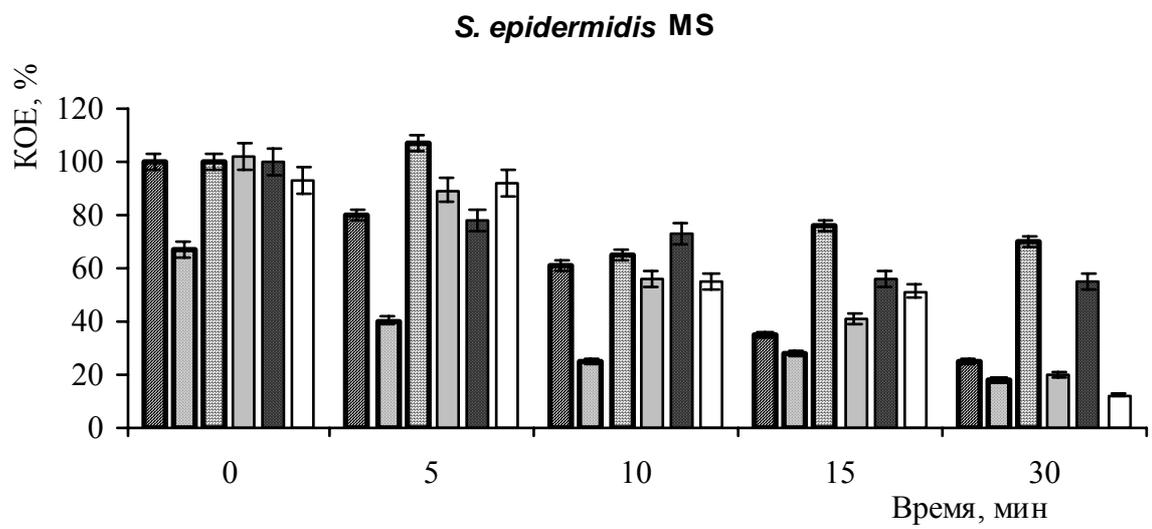
Таким образом, использование нанокрасителей на основе фотосенсибилизаторов (метиленового синего, индоцианина зеленого) и наночастиц диоксида титана при воздействии излучения с определенной длиной волны является весьма перспективным для подавления роста патогенных и условно-патогенных микроорганизмов.

Литература

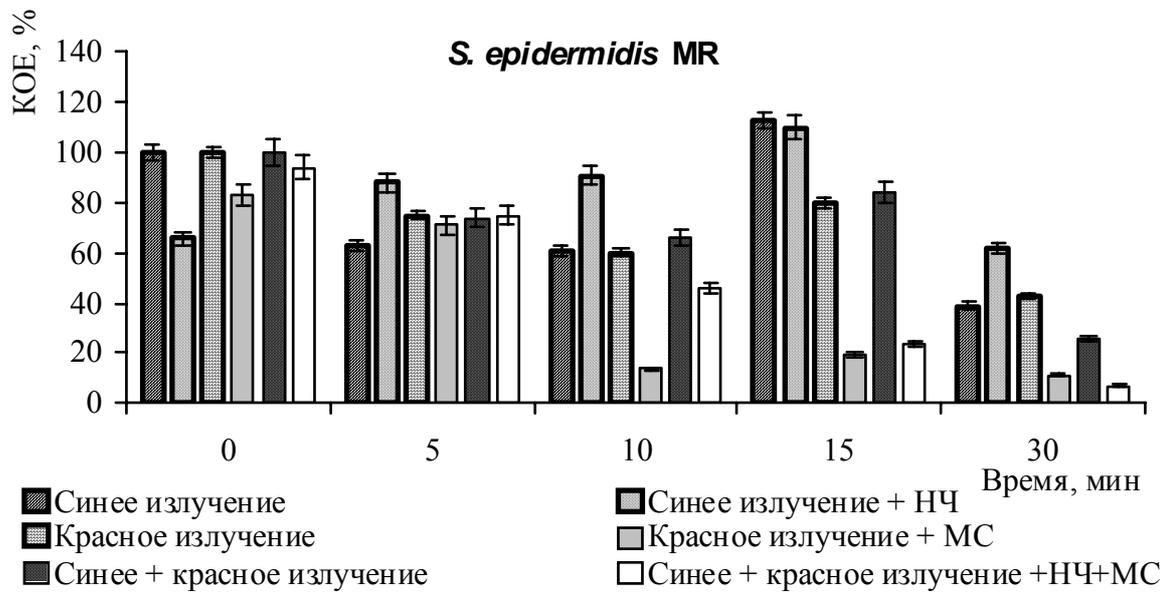
1. Dougherty T.J. // Medical radiology innovations in radiation oncology. 1988. № 1. P. 175–188.
2. Капу Т.И. Первичные и вторичные клеточные механизмы лазерной терапии // Низкоинтенсивная лазерная терапия / Под ред. С.В. Москвина и В.А. Буйлина. М.: ТОО «Фирма «Техника», 2000. С.71-94.
3. Бриль Г. Е. Молекулярные аспекты биологического действия низкоинтенсивного лазерного излучения // Актуальные проблемы патологии. Саратов, из-во Саратовского ун-та, 2001. С.124–136.
4. Васильев Н. Е., Огиренко А. П. // Лазерная медицина. 2002. Т.6, №1 С. 32–38.
5. Дуванский В. А. // Лазерная медицина. 2003. Т. 7, № 4. С. 41-45.
6. Hamblin M.R., Hasan T. Photodynamic therapy: a new antimicrobial approach to infectious disease? // J. Photochem. Photobiol. 2004. № 3. P. 436–450.
7. Дерябин Д.Г. Стафилококки: экология и патогенность. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 238 с.
8. Demidova T.N., Hamblin M.R. // Int. J. Immunopathol. Pharmacol. 2004. № 17. P. 245–254.
9. Feng Q. L., Wu J., Chen G. Q. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2000. № 52. P. 662–668.
10. Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K. // J. Photochem. Photobiol. 2003. № 156. P. 227–233.
11. Баллюзек Ф.В., Куркаев А.С., Сентле Л. Нанотехнологии в медицине. СПб: «Сезам». 103 с.
12. Тучина Е.С., Тучин В.В., Альтигулер Г.Б., Ярославский И.В. // Естественные и технические науки. 2008. № 2 (34). С. 90 – 93.
13. Lambrechts S.A., Demidova T.N., Aalders M. C. et al. // J. Photochem. Photobiol. 2005. № 4. P. 503–509.
14. Perry C. // J. Wound Care. 1996. № 5. P. 31–34.
15. Ермилова Е.В. Молекулярные аспекты адаптации прокариот. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2007. 299 с.



А

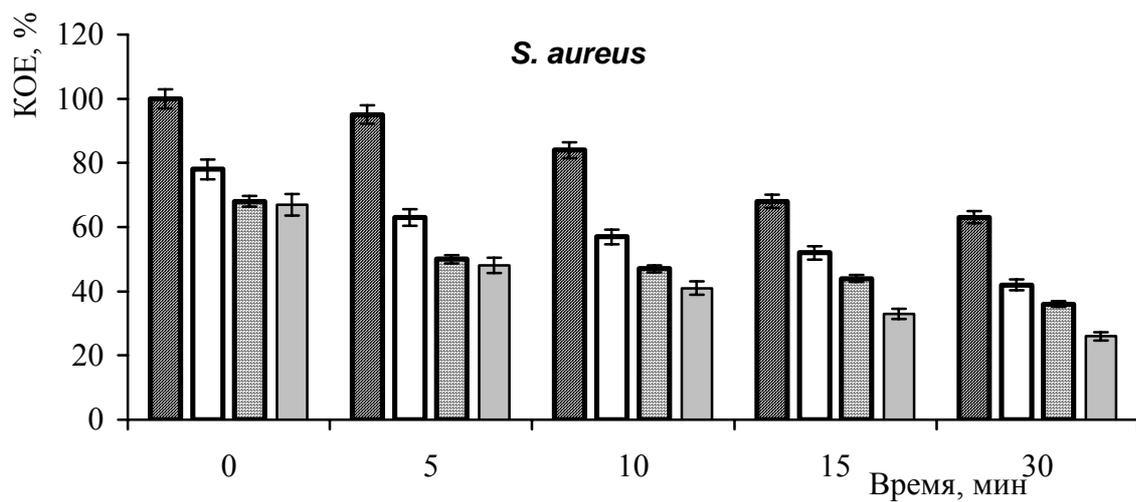


Б

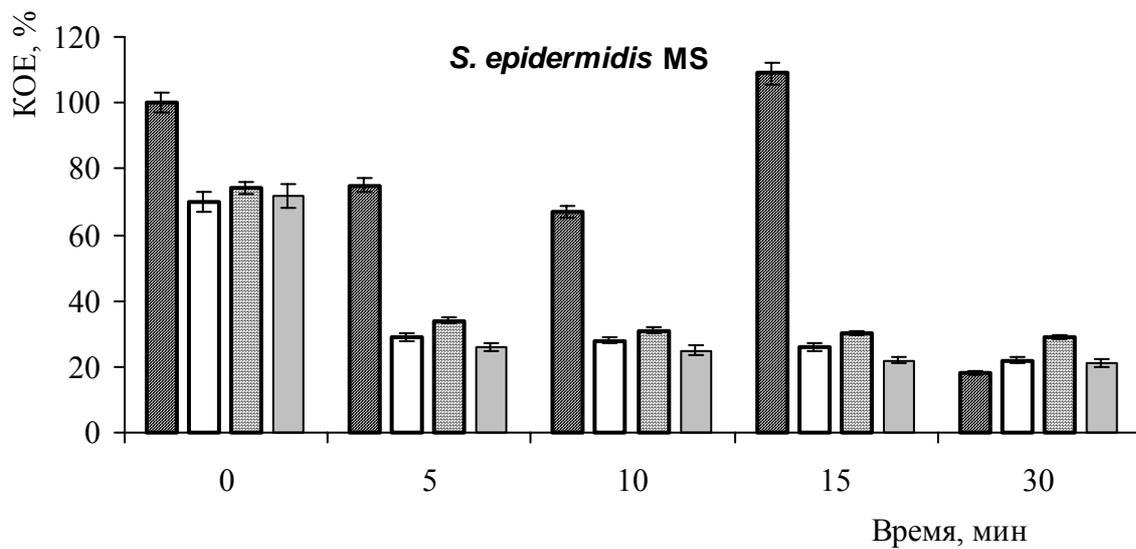


В

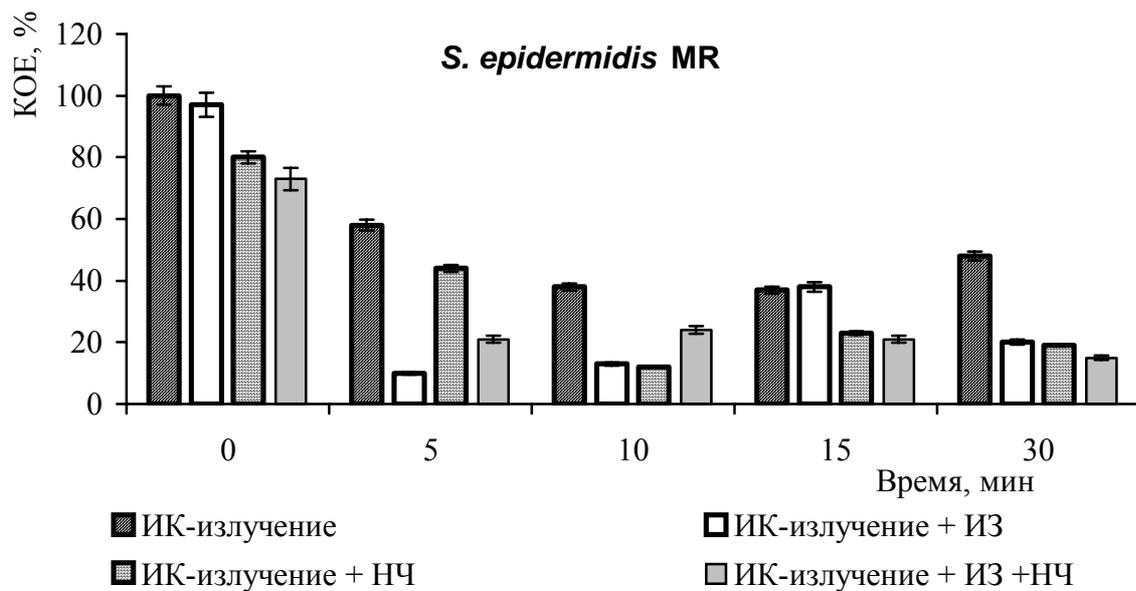
Рис. 1. Влияние светодиодного излучения (405; 625 нм) на микроорганизмы



А



Б



В

Рис. 2 – Влияние инфракрасного излучения (805 нм) на микроорганизмы

Настоящая работа является развитием ранее предложенного акусто-оптического метода определения группы крови на основе регистрации реакции агглютинации эритроцитов *in vitro* усиленной ультразвуком. В отличие, например, от [1,2], где регистрация оптического сигнала осуществлялась аналоговым способом, в [3] авторами предложено использование принципа цифровой фотографии агглютинационного процесса. Для математической обработки таких изображений с целью нахождения вероятности совпадения двух снимков используется статистический метод анализа с применением критерия Манна-Уитни. Кроме того, рассматривается геометрический метод анализа таких фотографий, основанный на сопоставлении величин надсадочных слоев жидкости. Исследуются проблемы, возникающие при использовании названных методов и возможные способы их преодоления. Показана принципиальная возможность применения данного способа регистрации реакции агглютинации для определения группы крови и резус-фактора.

Объект исследования, техника эксперимента

Объектом исследования являлась донорская кровь А(II) и В(III) групп и стандартный набор гемагглютинирующих сывороток. Исследуемая кровь разводилась с помощью 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.

Смесь раствора крови и сыворотки помещалась в стеклянную прямоугольную кювету 18×35×5 мм.

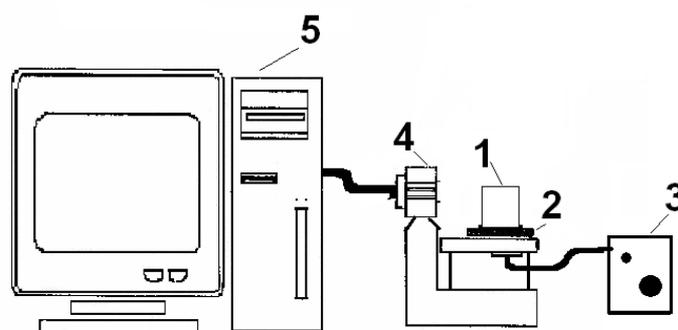


Рис. 1. Схема установки

Далее кювета с реакционной смесью (1) помещалась на пьезокерамическую пластинку (2), после чего от ультразвукового генератора (3) на пластинку подавалось переменное напряжение частотой 2.6 МГц (Рис.1). В кювете образовывалась стоячая ультразвуковая волна, что приводило к уменьшению расстояния между эритроцитами вследствие их группировки в узлах стоячей волны [1,2]. В свою очередь это приводило к ускорению образования эритроцитарных иммунных комплексов в случае иммунного соответствия сыворотки выбранной пробе крови. Кроме того, в этом случае образуются более мощные эритроцитарные комплексы, больших размеров (положительная реакция). Последнее приводило к тому, что образовавшиеся иммунные комплексы достаточно быстро оседали при выключении ультразвука, что, в свою очередь, приводило к просветлению жидкости в кювете (рис.2а и 2в). Напротив, в случае отрицательной реакции, когда сыворотка иммунологически не соответствовала исследуемой пробе крови, иммунные эритроцитарные комплексы не образовывались, хотя ультразвук формировал весьма не прочные агрегаты эритроцитов. В этом случае выключение ультразвука приводило к «рассыпанию» эритроцитарных агрегатов, а, следовательно, к очень медленному их оседанию - жидкость длительное время оставалась мутной (Рис 2б и 2г)

Воздействие ультразвуком проводилось в течении 60 секунд; после прекращения ультразвукового действия процесс осаждения (седиментации) комплексов и одиночных эритроцитов фиксировался с помощью цифровой камеры (4), соединенной с компьютером (5). Описанные процессы регистрировались с помощью цифровой камеры в виде черно-белых фильмов, которые затем разбивались на отдельные кадры и записывались в графические файлы с расширением .jpeg. 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 белому цвету соответствовало число 225, черному – 0, все остальные цвета имели промежуточные значения. Далее проводилось усреднение по строкам матриц, в результате чего каждому кадру соответствовала матрица-столбец, содержащая усредненные значения условной интенсивности для каждой строки пикселей исходного изображения.

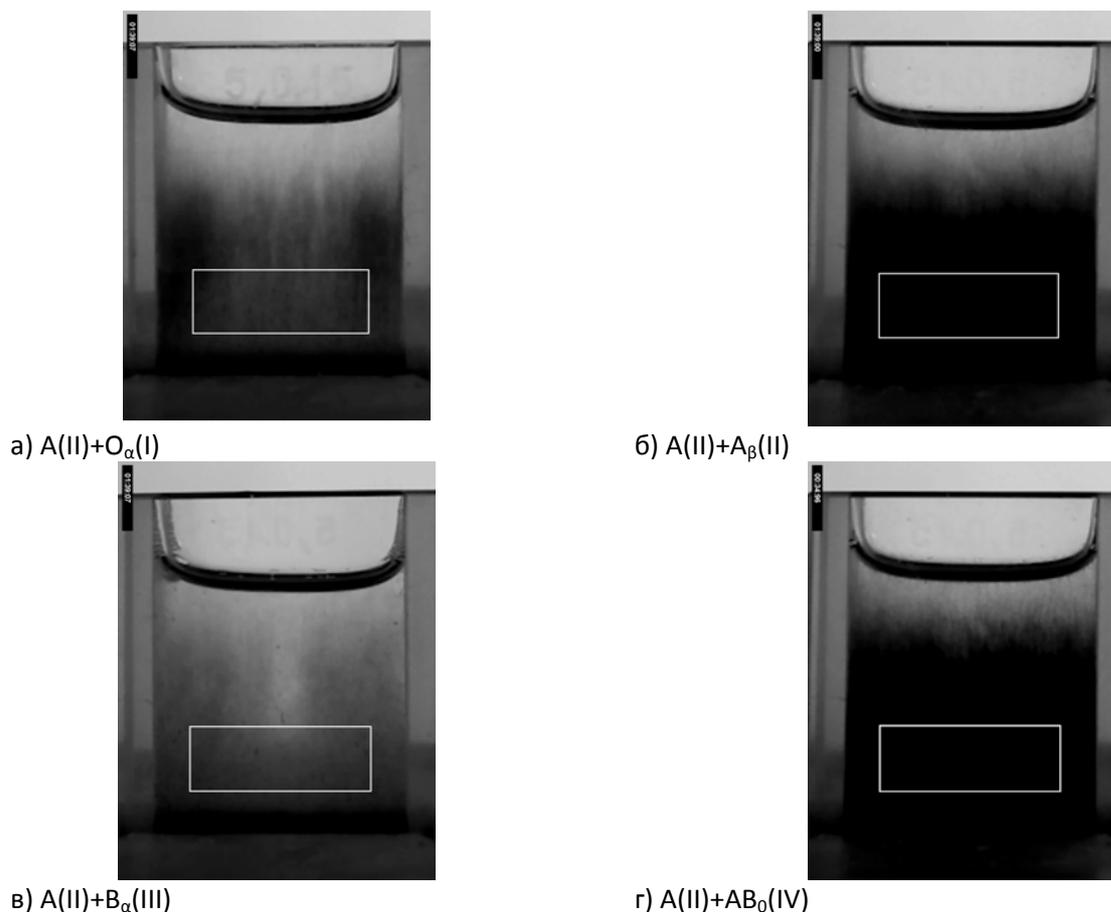


Рис. 2. Фотографии кювет после реакции. Выделены области, по которым проводился расчет статистическим методом

Статистический метод обработки цифровых фотографий

Полученные матрицы-столбцы рассматривались как числовые выборки, для которых в программе Statistica 7 рассчитывались вероятности их совпадения. Для оптимизации расчетов брались не все числа матриц, а только те, которые соответствовали интервалу между 1010 и 1260 строками и 270 и 960 столбцами пикселей в исходных изображениях (см рис. 2). Распределение цветов в таких выборках далеко от нормального закона (на рис 3 представлено распределение условных интенсивностей для положительных реакций), поэтому при расчете вероятности совпадения выборок использовался непараметрический метод Манна-Уитни.

Предполагается, что реакция исследуемой крови и сыворотки $AB_0(IV)$ всегда отрицательная (эту реакцию будем считать опорной), и все другие реакции для данного образца крови сравниваются с ней.

Действуя по описанному выше алгоритму, для каждой реакции рассчитывается вероятность того, что она является отрицательной.

Проводя статистическую обработку изображений таким способом в подавляющем большинстве случаев удастся правильно отличить положительную реакцию от отрицательной. Однако, в некоторых случаях (~10%) такой способ расчета приводит к тому, что отрицательная реакция принимается за положительную.

На рис. 4 и 5 в одной системе координат построены графики зависимости средней условной интенсивности от глубины расположения области статистической обработки результатов по прошествии 90 с после выключения ультразвука для реакции крови II группы с сыворотками II и IV группы. За нулевую глубину принята нижняя граница мениска жидкости в центральной части кюветы. Рис. 4 иллюстрирует ситуацию, когда реакционные смеси в случае двух отрицательных реакций получились одинаково темными, начиная с глубины 275 пикселей, графики условных интенсивностей сливаются. Последнее позволяет полагать обе реакции как отрицательные. На рис. 5 показан случай, когда две отрицательные реакции получились различными: по цвету, графики условных интенсивностей не сливаются. Такое может произойти, если в результате особенностей донорской крови, случайного изменения освещения кюветы или в силу других факторов фотография кюветы с отрицательной реакцией получится слегка светлее, чем фотография кюветы с опорной реакцией

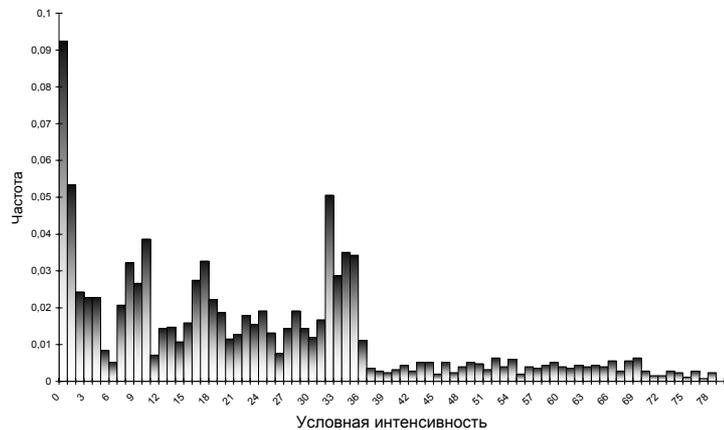


Рис. 3. Распределение условных интенсивностей в исследуемой области фотографии по частоте для положительных реакций

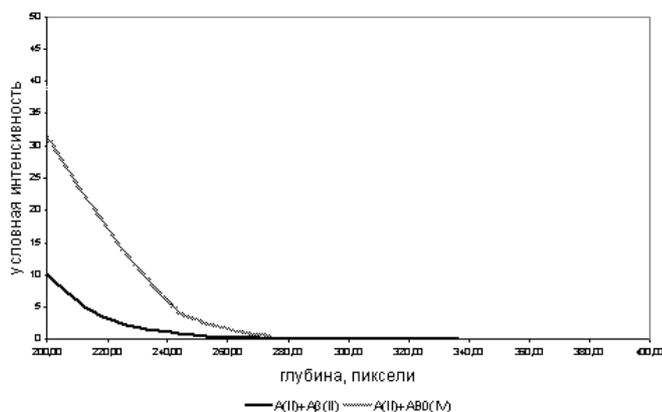


Рис. 4. Зависимости средней условной интенсивности от глубины кюветы по прошествии 90 секунд для реакции крови II группы с различными сыворотками II и IV группы. Случай правильного определения типа реакции

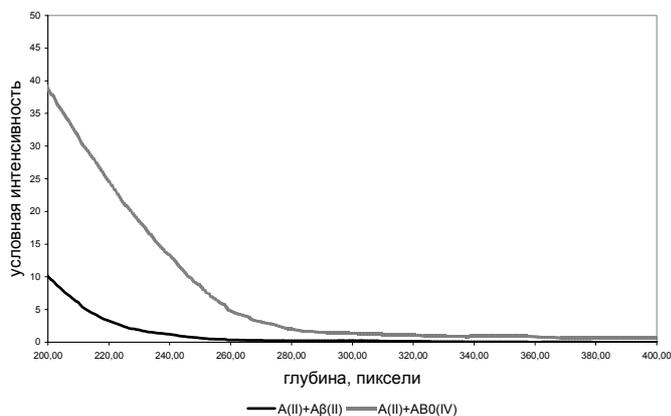


Рис. 5. Зависимости средней условной интенсивности от глубины кюветы по прошествии 90 секунд для реакции крови II группы с различными сыворотками II и IV группы. Случай неправильного определения типа реакции

В этом случае вероятность совпадения выборок, рассчитанная методом Манна-Уитни, оказывается равной нулю. Это может привести к тому, что отрицательная реакция, сравниваемая с «опорной» может быть воспринята как положительная. Естественно, это приведет к невозможности или к ошибке в определении группы крови для данного случая.

Заметим, что прибор для определения групповой принадлежности крови должен исключать ошибку в ее определении абсолютно, однако, вполне допустимо, когда в некоторых случаях прибор не способен определить группу крови. Такая особенность характерна в целом для автоматов по определению группы крови, например, автомат ABS2000 [4] не способен определить группу крови в 3.0 % случаев, а в тех

случаях, когда группа крови им определена, его результаты совпадают с результатами традиционного «ручного» анализа на 99.8%.

Геометрический метод обработки цифровых фотографий

Геометрический подход к обработке цифровых фотографий с целью установления является ли данная реакция положительной или отрицательной предполагает определение величины надосадочного слоя на фотографии кюветы с тем или иным типом реакции спустя 90 сек после завершения (рис 6). Если эта величина меньше некоторого выбранного критического значения, то реакция считается отрицательной, в противном случае реакция полагается положительной.

Для успешного определения типа реакции следует ввести такую величину критического значения, при которой подавляюще число глубин просветления при положительных реакциях были бы больше этого критического значения, а подавляюще число глубин просветления при отрицательных реакциях – меньше.

Для простоты будем предполагать, что глубины просветления для реакции крови с каждым из четырех видов сыворотки нормально распределены вокруг своих средних значений. Тогда по результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод: интервалы, рассчитанные по классической формуле $M \pm \epsilon \pm 3\sigma$ перекрываются (рис. 7). Более того, перекрываются интервалы $M \pm \epsilon \pm \sigma$, что говорит о том, что более 15% возможных значений границы лежат в «средней зоне», общей как для положительных, так и для отрицательных реакций. Следовательно выбор любого фиксированного критического значения приведет к ошибкам минимум в 15% исследований, что, естественно, может привести к неправильному определению группы крови. Возникновение такой большой погрешности связано со значительной вариативностью агглютинирующей способности крови различных доноров.

Выводы

1. Предложенный вариант акусто-оптического метода регистрации реакции агглютинации эритроцитов с использованием статистической обработки цифровых фотографий принципиально позволяет определять групповую принадлежность крови.

2. Сравнение величин надежности в определении группы крови с литературными данными, например, [4], приводит к выводу о необходимости увеличения разрешающей способности разработанного устройства примерно на порядок.

3. Совершенствование экспериментальной установки и технологии проведения эксперимента с целью увеличения разрешающей способности акусто-оптического устройства следует вести как в направлении оптимизации ультразвукового действия на исследуемую смесь «проба крови – изогемагглютинирующая сыворотка», так и подбора соответствующей оптической части прибора.

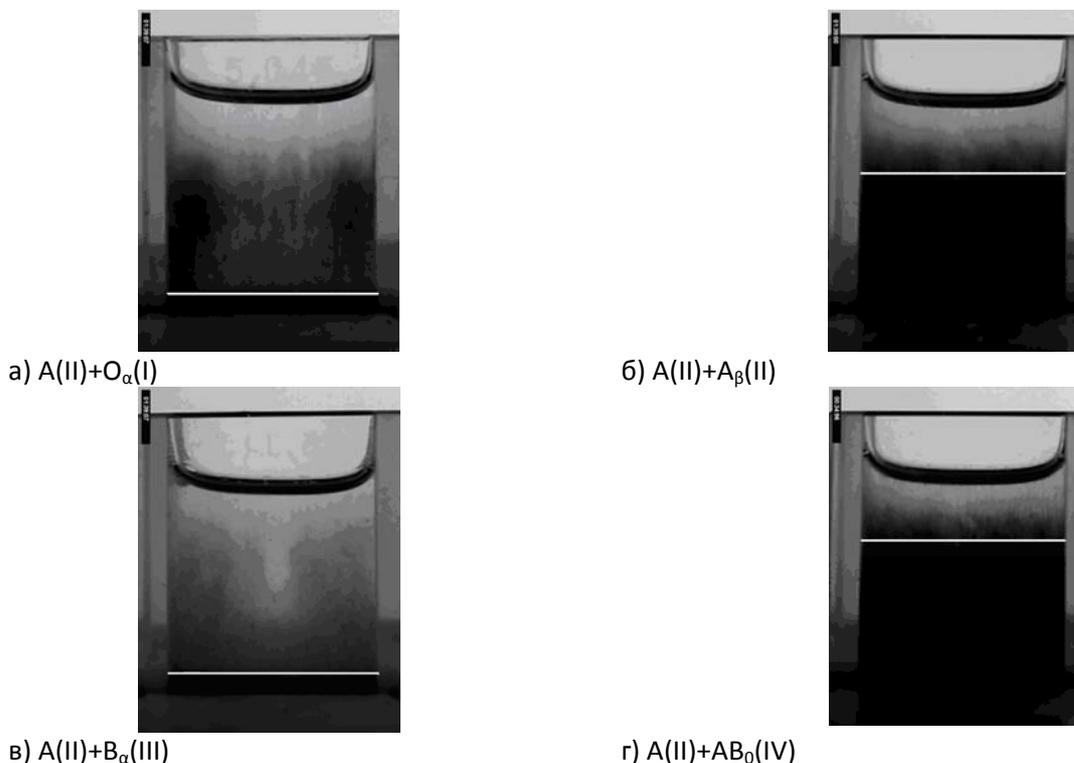


Рис. 6. Фотографии кювет после реакции: а, в – положительная реакция, б, г – отрицательная. Горизонтальная светлая линия указывает границу между надосадочным слоем и осадком, соответствующую выбранному критерию

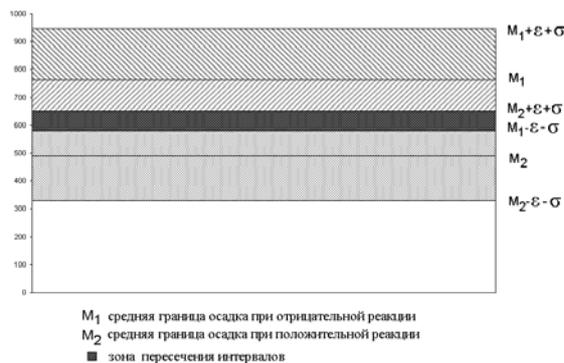


Рис. 7 Средняя глубина надосадочного слоя для положительной и для отрицательной реакции

Литература

1. Doubrovski V.A., Kirichouk V.F., Scherbakova I.V. // “Biomedical Optics Europe 94, France, Lille, 6-10 Sept. 1994, p. 60
2. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н. // Оптика и спектроскопия, 2000, 89, №1, с.109-113
3. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Долмашкин А.А. // «Проблемы оптической физики», Изд-во «Новый ветер», Саратов, 2009, стр. 63 – 68.
4. http://www.quickmedical.com/monitors/blood_testing.html

Применение кросс–корреляционного анализа для регистрации потоков эритроцитов человека и их иммунных комплексов “in vitro

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

Использован принцип цифровой микрофотографии для наблюдения за потоком эритроцитов и их иммунных комплексов in vitro. Показана возможность применения корреляционного метода анализа для покадровой обработки экспериментальных результатов. Корреляционный анализ цифровых фотографий потоков растворов «кровь + гемагглютинирующая сыворотка» in vitro позволил осуществить регистрацию иммунных эритроцитарных комплексов, а, следовательно, реакцию агглютинации эритроцитов. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность использования данного метода при разработке приборов, предназначенных для определения групповой принадлежности крови.

Введение

Иммунные комплексы эритроцитов in vitro образуются в результате процесса их агглютинации (склеивания), который, в свою очередь, является базой для определения групповой принадлежности крови по системе АВ0 и системе резус. Этот вид медицинского диагностического теста является чрезвычайно частотным, например, в США ежегодно выполняется порядка 150 – 200 миллионов тестов по определению групповой принадлежности крови [1]. Учитывая соотношение населения США и России, можно ожидать, что и в нашей стране ежегодно проводятся как минимум десятки миллионов подобных тестов в год. Естественно, что при такой частотности необходима автоматизация этого диагностического процесса. Кроме того, чрезвычайно важна надежность результата тестирования, любая ошибка может привести к летальному исходу. Вот почему визуальное наблюдение реакции агглютинации эритроцитов следует дополнять инструментальными методами регистрации этого процесса.

Все типы приборов для определения групповой принадлежности крови основаны на единой медицинской методике – регистрация реакции агглютинации при взаимодействии исследуемой пробы крови с гемагглютинирующей сывороткой. Однако, по техническому принципу действия приборы этого медицинского направления можно разделить на дискретные и непрерывно-проточные. В первом случае реакционный сосуд представлен кюветой, лункой или их системой, при этом каждый сосуд служит для проведения лишь одного диагностического теста с определенным типом реакции. К первым работам этого направления относятся [2,3,4] В приборах непрерывно-проточного типа реакционный сосуд представлен проточным каналом, по которому в определенной последовательности пропускают образцы исследуемой крови, смешанные с различными типами гемагглютинирующих сывороток. Первый образец одноканального полуавтоматического промышленного прибора этого типа (Autogrouper) появился в 1963 г., позднее в 1978 г. был выпущен полностью автоматизированный многоканальный вариант прибора (Autogrouper 16-C) [5]. Но и в настоящее время проточно-непрерывный метод регистрации реакции агглютинации для

целей определения групповой принадлежности крови вызывает интерес и совершенствуется, например, [1,6,7,9, 10].

В [9,10] для регистрации реакции агглютинации эритроцитов *in vitro* для анализа групп крови авторами был предложен проточный метод с использованием пространственного сканирования лазерного зондирующего луча. При этом регистрация фотосигнала осуществлялась аналоговым способом. Современное развитие цифровых способов регистрации, компьютерной обработки получаемой информации дает возможность резко повысить метрологические характеристики медицинских приборов, в том числе и для целей определения групповой принадлежности крови.

Цель настоящей работы – исследование принципиальной возможности регистрации эритроцитов и их иммунных комплексов в потоке в капилляре *in vitro* на основе методов кросс–корреляционной техники.

Объект исследования и техника эксперимента

Объектом исследования являлась донорская кровь А(II) группы и изогемагглютинирующие сыворотки, соответствующие 2-ой и 3-ей группам крови ($A_{\beta}(II)$ и $B_{\alpha}(III)$). Заметим, что кровь А(II) группы не агглютинирует (не создает эритроцитарные иммунные комплексы) с сывороткой, соответствующей 2-ой группе крови $A_{\beta}(II)$ – назовем этот процесс отрицательной реакцией. В то же время сочетание крови А(II) и сыворотка $B_{\alpha}(III)$ приводит к комплексообразованию – положительная реакция агглютинации. Исследуемая кровь тщательно смешивалась с сывороткой в соотношении 1:10, что является стандартным соотношением при стандартном определении группы крови. Время инкубации, т.е. время после смешивания, в течение которого смесь «кровь-сыворотка» находилась в покое, составляло 3 минуты. Затем смесь донорской крови и изогемагглютинирующей сыворотки разводилась NaCl (физиологическим раствором) в соотношении 1:40. Время вторичного инкубирования раствора варьировалось от 3 минут до 15 минут, с целью выявления оптимального времени инкубации, при которой седиментация (осаждение) эритроцитарных комплексов максимальна, а оседание одиночных эритроцитов незначительно.

Объектом наблюдения являлась надосадочная жидкость. Как в случае образования агглютинатов (иммунных комплексов), так и для одиночных эритроцитов надосадочная жидкость в равных долях закачивалась в стеклянный капилляр с сечением $1740 \times 290 \mu\text{m}$ для последующей микроскопии объекта.

Экспериментальная установка (рис.1) состояла из: микроскопа с 20–кратным коэффициентом увеличения объектива; цифровой фотокамеры (Logitect-QuickCam), подключенной к РС., способной производить серию из 150 фотокадров за время 10 сек. Поток раствора надосадочной жидкости 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 $1.5 \times 0.3 \text{ мм}^2$



Рис. 1.Установка

Исследуемый объем порядка 0.5 мм^3 освещался белым светом, при этом имелась соответствующая возможность наблюдать на экране монитора либо движение отдельных частиц, либо иммунных комплексов в потоке в реальном времени.

Результаты и их обсуждение

Движение одиночных эритроцитов и их иммунных комплексов представлено на рис.2,3. Рисунки 2а,б демонстрируют различное количество эритроцитов и их пространственное положение в разные моменты времени эксперимента. Кроме того, учитывая размеры представленных фрагментов фотокадров (230-70 пиксель), можно оценить размеры эритроцитов (средний размер по фрагменту составляет 14-15 пиксель). Заметим, что на рис.2,3 движение клеток и их комплексов происходит в горизонтальном направлении вправо. На рис. 3а,б виден иммунный эритроцитарный комплекс. Полагая эритроцит сферой с неким эффективным диаметром и приравнивая ее объем реальному эритроциту можно оценить эффективный диаметр эритроцита, он составляет величину порядка 5-6 микрометров.

Аналогичный подход к иммунному эритроцитарному комплексу позволяет оценить количество эритроцитов, входящих в данный комплекс, для случая рис.3 эта величина составляет 4-5 шт. Сравнение

рис.3а и 3б позволяет определить скорость потока исследуемой пробы – 270 мкм/с. Кроме того, из сравнения рисунков 3а,б можно видеть вращение эритроцитарного комплекса при его движении. И, наконец, сравнение рисунков 3а,б указывает на то, что все поле пространства, не занятое комплексом, однородно и оно практически одинаково на обоих рис. 3а и 3б.

Движущиеся в потоке эритроциты и их комплексы образуют изменяющуюся во времени структуру. Причем, как видно из рис 2,3, эти структуры не только изменяются во времени, но и, что важно, существенно отличаются друг от друга для отрицательной и положительной реакций. В этой связи рисунки 2 и 3 можно рассматривать как динамическая спекл-структуры, образованные эритроцитами или их комплексами, движущимися в потоке вдоль капилляра *in vitro*. Это дает основание к сравнению результатов отрицательной (рис.2) и положительной (рис.3) реакций агглютинации не по индивидуальным особенностям клеток и их комплексов, а путем сравнения спекл-структур, соответствующих этим двум типам реакций. Принимая во внимание сложный характер движения элементарных рассеивателей (эритроцитов и комплексов) по капилляру, заключающийся в широком разбросе значений скорости и направлений их движения, в работе использовался метод динамической спекл-фотографии.

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

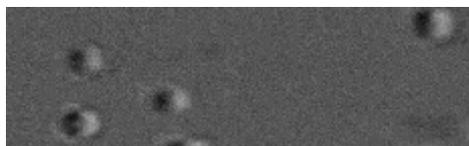


Рис. 2а Фото потока раствора крови в отсутствии реакции агглютинации. На фотографии видны отдельные эритроциты надосадочной жидкости (фотокадр 1).

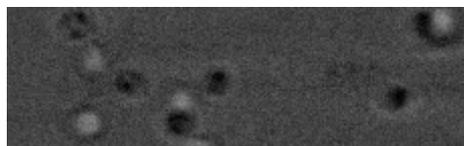


Рис. 2б Фото потока раствора крови в отсутствии реакции агглютинации. На фотографии видны отдельные эритроциты надосадочной жидкости (фотокадр 8).

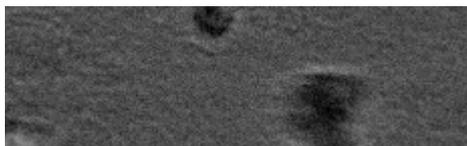


Рис. 3а Фото потока раствора крови с образованными агглютинатами. На фотографии видны как отдельные эритроциты, так и иммунные эритроцитарные комплексы (фотокадр 4)

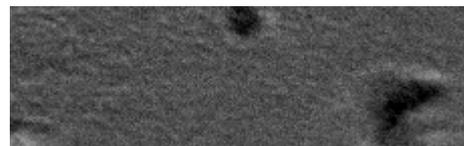


Рис. 3б Фото потока раствора крови с образованными агглютинатами. На фотографии видны как отдельные эритроциты, так и иммунные эритроцитарные комплексы (фотокадр 6)

С целью оптимизации времени вторичной инкубации смеси крови и сыворотки, при котором уровни распределения кросс-корреляционных функций наиболее отличены друг от друга для вышеупомянутых реализаций, экспериментально снималась зависимость среднего количества частиц (за 30 кадров, время между кадрами - около 0,06 сек) от времени вторичного инкубирования (рис. 4). Из графиков (Рис. 4) видно, что количество частиц в случае положительной реакции значительно уменьшается уже после третьей минуты, а количество частиц в исследуемой области при отрицательной реакции ещё достаточно велико.

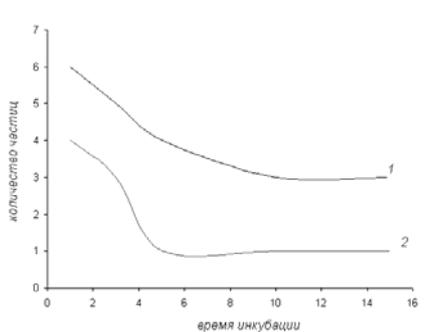


Рис. 4 График зависимости концентраций частиц в исследуемом объеме от времени инкубации. Кривая 1 соответствует реакции донорской крови А(II) и изогемагглютинирующие сыворотки $A_{\beta}(II)$, а кривая 2 - донорской крови А(II) и изогемагглютинирующие сыворотки $B_{\alpha}(III)$

Результаты рис.4 в дальнейшем использовались в экспериментах при задании времени вторичной инкубации.

Кросскорреляционный анализ осуществлялся следующим образом. Для двух выбранных кадров рассчитывается коэффициент корреляции между соответствующими его строками, что позволяет найти для выбранных фотокадров зависимость коэффициента корреляции от продольной координаты (ось капилляра). Типичный вид таких зависимостей отражен на рис.5,6 для двух экспериментальных ситуаций:

- 1) поток раствора смеси донорской крови А(II) и изогемагглютинирующей сыворотки А_β(II) (отрицательная реакция агглютинации - рис. 2а,б);
- 2) поток раствора смеси донорской крови А(II) и изогемагглютинирующей сыворотки В_α(III). (положительная реакция агглютинации – рис.3а,б).

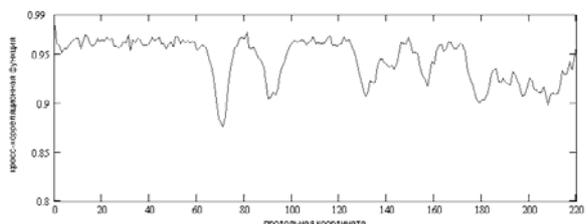


Рис.5 Зависимость распределения кросскорреляционной функции от продольной координаты (продольная координата соответствует направлению движения потока) для случая сравнения фотографий потока надосадочной жидкости в отсутствии реакции агглютинации

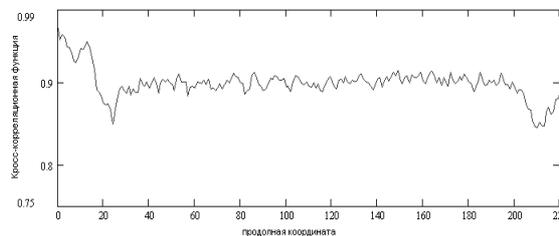


Рис 6. Зависимость распределения кросскорреляционной функции от продольной координаты (продольная координата соответствует направлению движения потока) для случая сравнения фотографий потока надосадочной жидкости, содержащей как одиночные эритроциты, так и их иммунные комплексы.

На рис.5 видны «провалы» значений коэффициента корреляции, соответствующие эритроцитам в потоке надосадочной жидкости. Столь резкие «провалы» величин коэффициента корреляции на рис.6 отсутствуют, что связано с практическим отсутствием в надосадочной жидкости отдельных эритроцитов при положительной реакции агглютинации.

Результаты математического сравнения – достоверность различия значений кросскорреляционных функций для двух типов реакций (Рис. 5,6) представлены в таблице:

Таблица

A(II)+β(II)	A(II)+α(III)
0,425-1,61	10,462-20,365

Из таблицы видна принципиальная возможность идентифицировать тип реакции агглютинации, то есть отличить отрицательную реакцию от положительной.

Следует заметить, что характер рис.5,6 может существенно поменяться при сравнении иных фотокадров эксперимента. Поэтому с целью нахождения отличий в структурах динамических спекл-картин за время эксперимента для отрицательной и положительной реакций рассчитывались кривые подобные рис.5,6, но для иных комбинаций фотокадров, например, 2-ой, 3-ий, 4-ый и др. кадры с 1-м. Для каждой пары фотокадров находилось среднее значение кросс–корреляционной функции, а вся совокупность найденных средних может рассматриваться как зависимость средних значений коэффициентов корреляции от времени (кривая 1- отрицательная, кривая– 2– положительная реакции агглютинации). Эти зависимости для разных времен вторичной инкубации смесей отображены на рис 7,8.

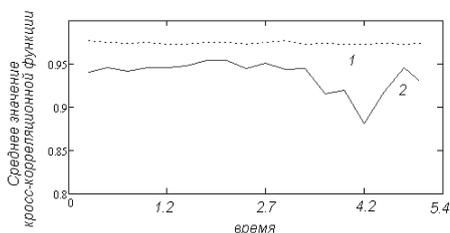


Рис. 7. Зависимость среднего по продольной координате значения кросс-корреляционной функции от времени наблюдения за потоком. (наблюдение потока надосадочной жидкости, время вторичной инкубации 1 мин).

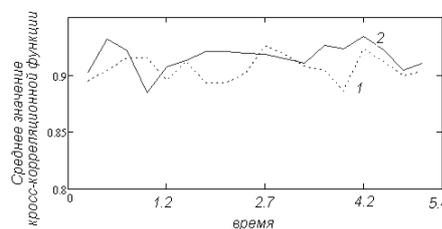


Рис. 8. Зависимость среднего по продольной координате значения кросс-корреляционной функции от времени наблюдения за потоком (наблюдение потока надосадочной жидкости, время вторичной инкубации 3 мин).

Представляется, что такой анализ экспериментальных результатов, когда учитывается как пространственное, так и временное распределение коэффициентов корреляции для этих двух типов реакций, является наиболее объективным и информативным.

Для сравнения результатов в случае отрицательной и положительной реакции значения коэффициентов корреляции (рис.7 или 8) рассматривались как две статистические выборки, для которых определялся критерий значимости, а, следовательно, достоверность различия между выборками. В результате такого сравнения был получен критерий значимости – 0,5, что не позволяет сделать вывод о различии двух потоков надосадочных жидкостей. Для повышения критерия значимости необходимо, увеличить различия между средними значениями кросс-корреляционных функций (кривые–1,2 на рис. 7). Этого можно достигнуть путем подбора исходных концентраций эритроцитов, времени инкубации и другими условиями эксперимента.

Заключение

Экспериментально показано, что кросскорреляционный метод анализа цифровых фотографий потоков растворов «кровь + гемагглютинирующая сыворотка» *in vitro* позволяет регистрировать иммунные эритроцитарные комплексы. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность использования данного метода при разработке приборов, предназначенных для определения групповой принадлежности крови.

Литература

1. Vyas , et al. United States Patent 5,776,711 July 7, 1998
2. Wegmann T.A., Smithies O// Transfusion, 6, 67, 1966
3. Gramford M.N., Gottman F.E., Gottman C.A. //Transfusion, 10, 158, 1980
4. Parker J.L., Marcoux D.A. Hofleigh E.B., Grumet P.C. // Transfusion, 18, 417, 1978
5. Rechsteiner J., Lockyer W.J, Friedman L.I., Overview, history, evaluation and future developments of the Auto-grouper 16-C, Vox Sang. 40 1981, 192-200
6. Muranyi, et al. United States Patent 4,533,638, August 6, 1985
7. Kline T.R., Runyon M.K.,Potiawala M, Ismagilov R.F. // Anal. Chem, 2008, Aug. 15\$80 (16)^6190-7,Epub 2008, Jul 23
8. Tatsumi N., Tsuda I., Inoue K. // Clin Lab Haematol, 1989; 11 (2): 123-30
9. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В., Балаев А.Э. // Приборы и техника эксперимента, 1999, 42, №2, с.111-115
10. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В. и др. // Цитология, 1999, 41, №1, с.104-108

Статистическая обработка цифровых фотографий как метод анализа фотодинамической деструкции жировой ткани *in vitro*

В.В. Тучин, В.А. Дубровский, И.Ю. Янина

Исследована фотодинамическая деструкция жировой ткани *in vitro*, обработанной фотосенсибилизатором Бриллиантовым Зеленым (БЗ), путем ее облучения диодной лампой Ultra Lume Led 5. Метод обеспечивает удаление на клеточном уровне региональных и местных нежелательных скоплений жировой ткани. Для количественной оценки эффективности фотодинамического действия предложен метод статистической обработки цифровых фотографий исследуемого биообъекта. В работе показано, что числовые значения критериев Манна-Уитни и Уилкоксона адекватно связаны с уровнем временных фотодинамических изменений структуры биообъекта и локальностью его анализа. Результаты позволяют заключить, что предложенный статистический метод обработки цифровых фотографий является весьма перспективным инструментом в оценке пространственных или временных изменениях структуры биологических объектов.

Введение

Статистика показывает, что сегодня около 60% населения Земного шара страдают от ожирения, поэтому разработка методов воздействия, в том числе и оптических, на нежелательные или излишние жировые клетки (адипоциты) с целью обеспечения контролируемого липолиза [1] является вполне актуальной задачей.

Развитию фотодинамической терапии (ФДТ) для удаления жировых отложений посвящены следующие работы [2-8]. Напомним, что фотодинамическое действие – это необратимое повреждение светом биологических структур (или функций), сенсибилизированных введенными в клетки или организмы хромофорами (например, красителями) [9-11]. В отличие от большинства способов, применяемых в липосакции, ФДТ использует сочетание химиотерапевтических и физических методов воздействия. Отдельно взятые сенсибилизатор и низкоинтенсивное лазерное облучение практически не оказывают должного влияния на ткань.

В литературе имеются упоминания об избирательности накопления фотосенсибилизатора в патологических тканях по сравнению с нормальными [2, 5, 12-15]. Потенциальной специфичности ФДТ в отношении патологической ткани (и меньшего повреждения нормальных тканей) можно достичь за счет как

накопления фотосенсибилизатора, так и ограничения области распространения нежелательной ткани, облучаемой светом. Этот вариант усиления терапевтического эффекта дает ФДТ серьезные преимущества перед другими методами лечения.

Механизм фотодинамической деструкции описан в ряде работ, например, [7, 8]. В этих работах фотодинамическое действие на жировую ткань было зарегистрировано визуально. В то же время для определения эффективности фотодинамического действия, выявления особенностей сенсибилизированного влияния света на ткани необходимы инструменты проведения количественных оценок.

Цель настоящей работы - исследование возможности применения метода статистической обработки цифровых фотографий деструкции жировой ткани при комбинированном действии на нее сенсибилизатором и излучением диодной лампы.

Материалы, техника эксперимента. Методы обработки результатов

Объектом исследования являлась подкожная жировая ткань человека. Изучение проводилось *in vitro*. После замораживания изготавливались тонкие срезы ткани толщиной 100-150 мкм. Сенсибилизации образцов ткани осуществлялся 1% спиртовым раствором Бриллиантового Зеленого (БЗ) (6 мг/мл). Затем приготовленный образец помещался на термостойкий микроскопа БИОЛАМ П2-1 [16, 17], к окуляру которого подключалась CCD камера, подключенная к персональному компьютеру. Диодная лампа (Ultra Lume Led 5, $W=2,4$ Вт/см², $\lambda=442$ нм и $\lambda=597$ нм) размещалась вплотную к образцу. Эффективность фотодинамического действия обеспечивалась совпадением спектра излучения лампы со спектром поглощения БЗ (Рис. 1). Диаметр светового пятна на биообъекте составлял 2 мм. Длительность облучения варьировалась 3-15 мин.

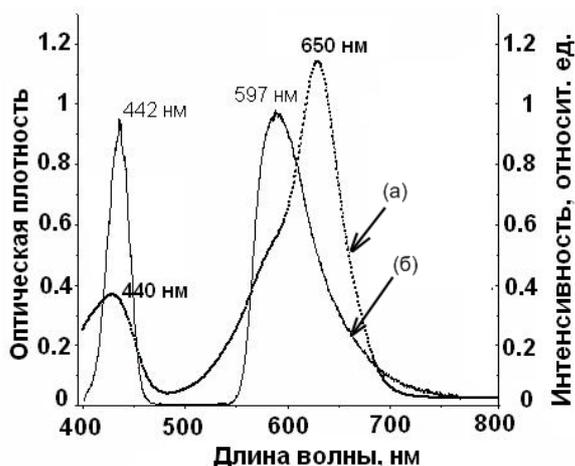


Рис. 1. Спектр поглощения БЗ (зависимость оптической плотности от длины волны, кривая (а)) и спектр излучения диодной лампы Ultra Lume Led 5 (зависимость интенсивности излучения от длины волны, кривая (б))

Области образца, попадающие в поле зрения микроскопа, фотографировались до облучения объекта лампой, а затем после облучения в виде серий фотокадров через равные промежутки времени с периодом 5 минут. Изображения клеток, полученные с помощью микроскопа, фиксировались цифровой фотокамерой и передавались на персональный компьютер. Программное обеспечение для поддержки работы фотокамеры включает программу Aver Media EZ Capture для управления камерой в ОС Windows. Запись файлов изображений на диск осуществляется в формате BMP (Windows Bitmap). Статистическая обработка и вычисление значений статистических критериев производилось с помощью программы MathCad.

Результаты и обсуждение

Анализ влияния фотосенсибилизатора БЗ на жировую ткань с одновременным действием излучения диодной лампы предварялся рядом экспериментов. Фотографирование образцов показало следующее.

- 1) Без внешнего воздействия контрольный образец за время его наблюдения не изменял каких-либо своих параметров.
- 2) Воздействие на образец только красителя БЗ не приводило к разрушению клеток с течением времени.
- 3) Изменения в образцах не наблюдались и после их термической обработки (37-43°C).
- 4) Облучение ткани светом диодной лампы в течение 5 мин при температуре 37 °С также не приводило к видимым изменениям в структуре биоткани.
- 5) Лишь эксперименты с комбинированием светового облучения с предварительной фотосенсибилизацией ткани (длительность облучения изменялась в пределах 8-15 мин) при варьировании температуры образцов 37-43°C приводили к видимой деструкции жировой ткани. При этом максимальная деструкция образцов происходила при температурах в пределах 39-43 °С и длительностях облучения 10-15 мин. Анализ особенностей этого эффекта - предмет настоящей работы.

Фотосенсибилизированная ткань подвергалась периодическому фотографированию по окончании облучения ее светом. В каждом фотокадре анализ проводился за избранным набором клеток, попадающих в поле зрения микроскопа. На каждой из фотографий идентично выбирались некоторые области, которые однозначно отображали различные уровни фотодинамического действия на исследуемый биообъект (Рис.2).

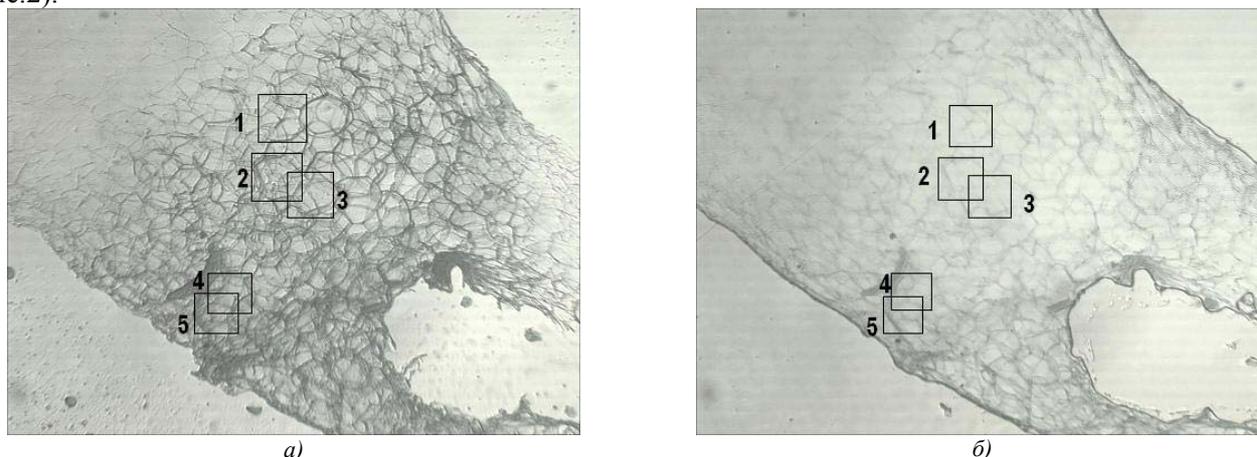


Рис. 2. Образец жировой ткани при температуре 41°C до (а) и после (б) облучения 5 мин

Фотографии выбранных пяти областей (Рис.2) отображены на Рис.3 в зависимости от времени инкубации, то есть от времени, прошедшего после облучения биообъекта. Именно эти фотографии подвергались статистической обработке для различных значений инкубационного времени. По этим фотокадрам можно проследить за изменениями структуры ткани, происходящими в каждой из областей в отдельности, а также сравнить фотокадры для разных областей в выбранный момент времени. Из Рис.3 видно:

- световое облучение сенсибилизированной жировой ткани приводит к запуску некоего деструктивного механизма, изменяющего структуру ткани;
- до 60 мин поведение структур биоткани в каждой из анализируемых областей идентичны, однако, после 60 мин наблюдается расхождения в процессах: четвертая и пятая области начинают приобретать более равномерную структуру, в то время как на первом, втором и третьем фотокадрах это явление не столь ярко выражено.

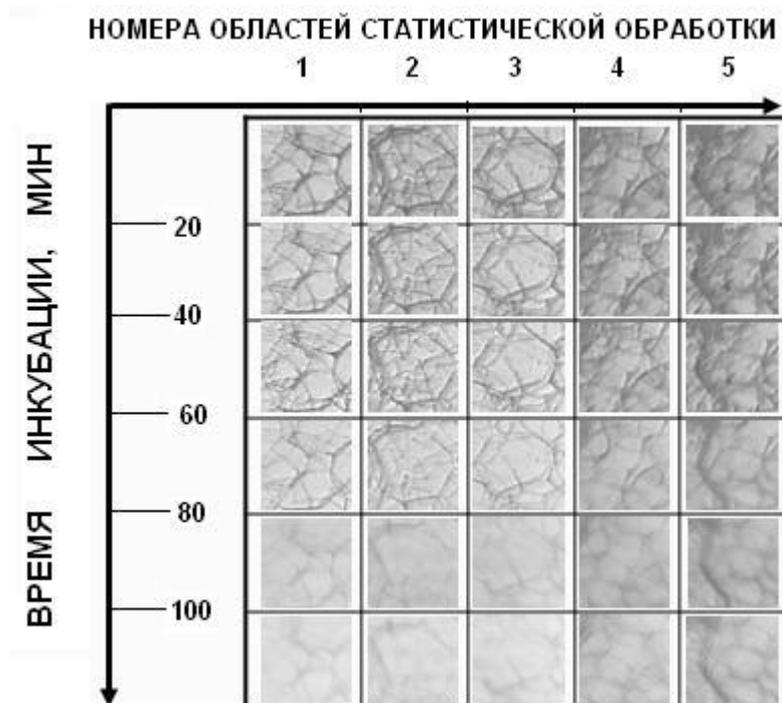


Рис. 3. Фотографии областей статистической обработки в зависимости от времени инкубации.

С целью количественной оценки фотодинамического действия на сенсибилизированную биоткань

использовалась статистическая обработка ее цифровых фотографий. Каждая из выбранных областей биоткани (например, для Рис.3 их количество составляет 30 фотокадров) оцифровывалась и рассматривалась как статистическая выборка. Причем, каждый пиксель изображения может иметь либо черный, либо белый цвет. Поставив в соответствие черному цвету двоичный код “0”, а белому – код “1” (либо наоборот), можно закодировать в одном бите состояние одного пикселя монохромного изображения. Кодирование состояния одного пикселя с помощью одного байта позволяет передавать 256 различных оттенков серого цвета от полностью белого до полностью черного. Выборка, соответствующая данной анализируемой области, для второго, третьего и последующих кадров сопоставлялась с выборкой первого фотокадра этой области.

Статистический анализ показал, что распределение значений выборки для любой области и времени инкубации образца не является нормальным. Поэтому сравнение выборок, соответствующих различным областям ткани и фотокадрам на основе параметрических критериев Стьюдента и Фишера, не правомерны. Поэтому в расчетах использовались U-критерий Манна-Уитни и T-критерий Уилкоксона. Эти критерии позволяют оценивать степень отличия сравниваемых выборок: большим значениям критериев соответствуют более значительные отличия выборок. Следует отметить, что U-критерий Манна-Уитни обычно используют для сравнения независимых друг от друга статистических выборок, для зависимых - T-критерий Уилкоксона [18-28]. Поэтому, например, сравнение выборок, соответствующих одной области, но разным временам инкубации, целесообразно вести с использованием T-критерия Уилкоксона, а сравнение выборок для разных областей биоткани или одной области, но разных величин площадей, следует вести на основе U-критерия Манна-Уитни.

Результаты статистической обработки фотографий (Рис.3) приведены на Рис.4 а, б, в (расчет U-критерия Манна-Уитни) и на Рис.5 а, б, в (расчет T-критерия Уилкоксона). Расчеты проводились для всех фото рисунка 3, т.е. они отражают поведение критериев Манна-Уитни и Уилкоксона в зависимости от времени инкубации образца для каждой из пяти областей равных размеров. Более того, для выявления влияния размеров области на значения упомянутых критериев подобные расчеты проводились для этих же областей, но с иной их площадью - соотношения площадей составляло $S_1 : S_2 : S_3 = 1:4:16$. Эти результаты расчетов также отражены на Рис.4 и 5. Из Рис. 4 и 5 следует.

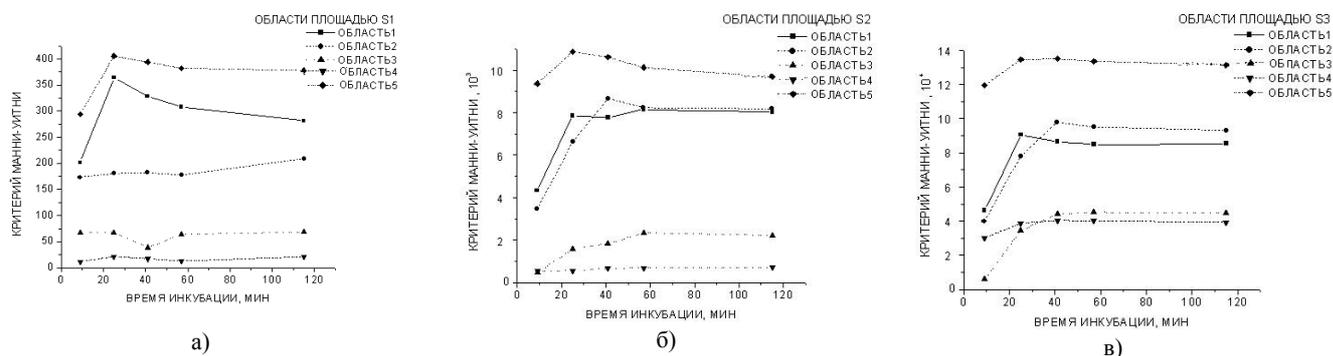


Рис. 4. Зависимость значения критерия U - Манна-Уитни от времени инкубации для статистически обрабатываемых областей различной площади

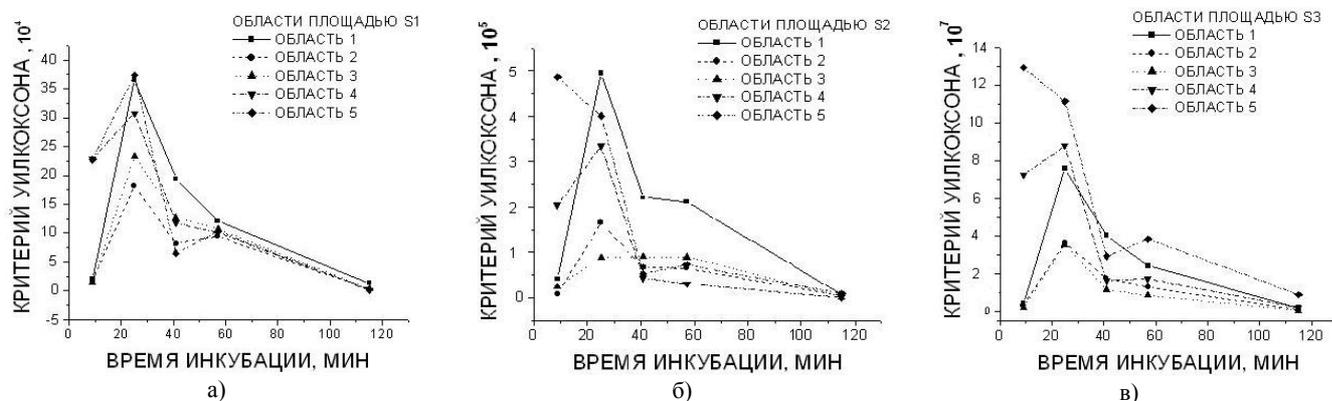


Рис. 5. Зависимость значения критерия T - Уилкоксона от времени инкубации для статистически обрабатываемых областей различной площади

Как и ожидалось, T-критерий Уилкоксона в лучшей степени описывает динамику изменения состояния структуры исследуемых областей ткани в зависимости от времени ее инкубации. Действительно, U-критерий Манна-Уитни показывает (Рис.4), что начиная примерно с 30 мин его числовое значение практически не меняется, что означает отсутствие каких-либо изменений в структуре биоткани. Однако

легко видеть из фотографий (Рис.3), что такие изменения все же происходят и после этого момента времени, хотя и несколько замедленно. В то же время, эта особенность деструктивного процесса в биоткани более точно описывается Т-критерием Уилкоксона – значения критерия снижаются с одновременным уменьшением и скорости такого изменения критерия.

Представляется, что Т-критерий Уилкоксона более чувствителен к малейшим изменениям структуры биоткани. Действительно, этот критерий отображает весьма слабые изменения структуры фотокадров (следовательно, биоткани) различаемых даже визуально (Рис.3), что не позволяет сделать U-критерий Манна-Уитни. Кроме того, обращает на себя внимание, что при равных условиях сами числовые значения Т-критерий Уилкоксона на порядки выше соответствующих значений U-критерий Манна-Уитни.

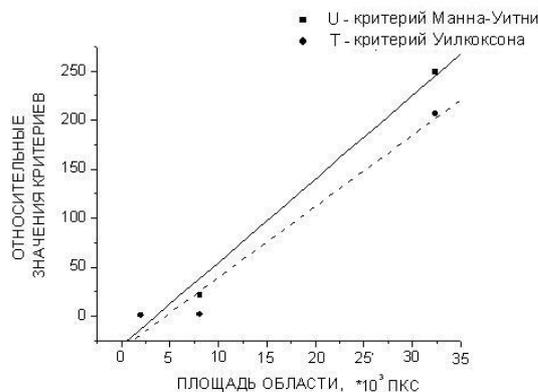


Рис. 6. Зависимости относительных значений критериев (U/U_{S1} , T/T_{S1}) от площади области

Оба критерия отображают некоторые отличия своих числовых значений для различных областей образца. Это связано с неодинаковостью структур биоткани, характерной для различных областей образцов.

Оба критерия отображают примерно одинаково величину скорости изменения своих числовых значений при увеличении площади исследуемых областей образцов биоткани (Рис. 6). Это является результатом того, что рассмотрение зависимости критериев от площади исследуемой области ткани S соответствует анализу независимых статистических выборок, для которых U-критерий Манна-Уитни корректен. Важно отметить, что уменьшение площади области (увеличение локальности исследования) приводит к уменьшению числовых значений критериев, а, следовательно, чувствительности анализа. При этом чувствительность Т-критерий Уилкоксона, как нам представляется, остается более высокой.

Выводы

На основе проведенных экспериментов и статистических расчетов можно заключить следующее.

- 1) Световое облучение сенсibilизированной жировой ткани приводит к запуску некоего деструктивного механизма, изменяющего структуру ткани.
- 2) Статистическая обработка цифровых фотографий позволяет количественно оценить степень и динамику деструктивного действия светового излучения на сенсibilизированную биоткань.
- 3) Динамика изменения структуры биоткани более корректно, адекватно эксперименту описывается Т-критерием Уилкоксона, нежели U-критерием Манна-Уитни.
- 4) Чувствительность Т-критерий Уилкоксона к малейшим изменениям структуры биоткани оказывается выше U-критерия Манна-Уитни.
- 5) Увеличение пространственной разрешающей способности данного метода исследования биотканей на основе статистической обработки соответствующих цифровых фотографий приводит к уменьшению его чувствительности.

Следует отметить, что предложенный в данной работе статистический метод обработки цифровых фотографий для анализа деструктивного светового действия на сенсibilизированную жировую ткань может оказаться весьма перспективным инструментом в оценке пространственных или временных изменениях структуры и других биологических объектов.

Литература

1. Prins J.B., Walker N.I., Winterford C.M. et al. // Biochem.Biophys.Res.Commun, 1994, V.201, №2, P. 500-507
2. Chen James C. // Pat. US № 20050085452005
3. De Benedictis Leonard C, Frangineas George // Pat. US № 20070264626
4. Castro Danilo, Neuberger Wolfgang. // Pat. US № 20070031482
5. Neuberger Wolfgang, Volker Albrecht. // Pat. US 20070154538, 2007
6. Ossovskaya Valeria, Sherman Barry. // Pat. US № 20080103208

7. Янина И.Ю., Симоненко Г.В., Тучин В.В. // Сборник SFM'07. Оптические технологии в биофизике и медицине IX (под ред. В.В. Тучина, Proc. SPIE, 6534, 2008), С. 64-76
8. Tuchin V.V., Yanina I.Yu., and Simonenko G.V. // Optics in Tissue Engineering and Regenerative Medicine III. Proc. of the SPIE, 2009, 7179, 71790C-71790C-11
9. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высшая школа, 1989.
10. Biomedical photonics Handbook. By ed. Tuan Vo-Dinh. New York, CRC PRESS, 2003, p. 125-130
11. Star W.M. // Physics in medicine and biology, 1997, 42(5), С.763-787.
12. Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B.W., et al.// Journal of the National Cancer Institute, 1998, 90(12), С.889-905.
13. Gomer C.J., Dougherty T.J. // Cancer research, 1979, 39(1), С.146-151.
14. Abels C., Goetz A.E. // The Fundamental Bases of Phototherapy. Milano, OEMF spa, 1996, P. 265-284.
15. Dougherty T. J., Gomer C., Henderson B.W. , et al. // J. Natl. Cancer Inst, CrossRef, Medline, 1998, 90, P.889–905.
16. Черкасова О.В. //Проблемы оптической физики: Материалы международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике. Саратов: изд-во Саратов.Ун-та, 2003, кн.1, С.149-153
17. Simonenko G.V., Cherkasova O.V., Denisova T.P., Tuchin V.V. // SPIE, 2003, 5068, pp.458-470
18. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006
19. Гланц С. Медико-биологическая статистика. М.: Практика, 1998
20. Кричевец А.Н., Шикин Е.В., Дьячков А.Г. Математика для психологов. М.: Флинта: Московский психолого-социальный институт, 2005, с. 323-331
21. Сидаренко Е.В. Методы математической обработки в психологии. СПб: ООО «Речь», 2003, с.49-94
22. Лакин Г.Ф. Биометрия. 1990
23. Севастьянов В.А. Курс теории вероятностей и математической статистики. 1982.
24. Тюрин Ю.Н. Непараметрические методы статистики. М.: Изд. «Знание», 1978, с. 20-29
25. Тарасенко Ф.П. Непараметрическая статистика. Изд-во Томского университета, 1976, с. 90-94
26. Холлендер М., Вульф Д.А. Непараметрические методы статистики. М.: Финансы и статистика, 1983, с.45-48
27. Лукьянова Е.А. Медицинская статистика, 2002/
28. Бочаров П.П., Печинкин А.В. Теория вероятностей и математическая статистика, 2005, с.248-250

Система измерений линейных размеров объектов при эндоскопических исследованиях, использующая для калибровки лазерный пучок

Л.М. Дулькин, В.К. Салахутдинов, Д. Дорошенко, Е.А. Сиваченко

Рассмотрено решение задачи количественного измерения линейных размеров объектов эндоскопических медицинских исследований. Показано, что использование коллимированного лазерного пучка со специальным сечением позволяют решить проблему рассеяния пучка в тканях, увеличив тем самым точность измерения размеров более чем на порядок и доведя ее до величин, приемлемых для адекватной диагностики.

В настоящее время основным, а в ряде случаев и единственным методом неинвазивной визуализации внутренних органов и диагностики широкого спектра заболеваний является эндоскопия [1]. В обследуемую полость организма вводится малогабаритная телевизионная система, с помощью которой обеспечивается визуализация и телевизионная трансляция изображения обследуемых объектов [2]. При этом для выбора оптимальной стратегии лечения крайне важно не только обнаружить сам факт патологических изменений, но и адекватно оценить их масштаб. Как правило [3], при малых размерах патологий оказывается достаточно терапевтического лечения, лечение патологий средних размерах требует эндоскопического лечения, а при крупных размерах необходимо полостное вмешательство.

Проблема заключается в том, что в современных эндоскопических системах не измеряется расстояние до объекта, поэтому с помощью традиционно используемых в эндоскопии методов и средств невозможно соотнести видимые размеры объектов на изображении с их истинными размерами. Ошибка в оценке расстояния до объекта может привести к неверной оценке размера патологии и, как следствие, к выбору неверного метода лечения. Практика показывает, что погрешность количественных измерений размеров с помощью традиционно используемых в эндоскопии методов и средств в ряде случаев (в частности, при урологических обследованиях) в 3--5 раз выше, чем это требуется для адекватной выработки стратегии лечения [4].

В работе представлен подход к решению этой проблемы, основанный на масштабировании с помощью тестового изображения известных размеров. На изображение объекта проецируется световое пятно известного размера. Размеры проекции используются для определения масштабного коэффициента анализируемых патологий. Этот подход известен и нашел широкое применение [5, 6].

При практической реализации этого подхода возникают трудности, связанные с тем, что оптическая система эндоскопа имеет большие aberrации [7]. Кроме того, в биологических тканях происходит рассеяние света, которое приводит к размытию пятна и искажению масштабирования.

Предложена система построения и обработки изображений, позволяющая оценивать истинные размеры патологий по их эндоскопическим изображениям. В разработанной системе реализованы возможности оценки и устранения искажений размеров, вызванных рассеянием света.

Измерительная система состоит из персонального компьютера, телевизионного эндоскопа, в системе подсветки которого использован безинерционный светодиод и световолокна, на одном конце которого закреплен лазерный источник света, а на другом - микроколлиматор, обеспечивающий на выходе световой пучок с одинаковым по длине сечением.

Световолокно расположено в инструментальном канале эндоскопа так, что стандартными манипуляторами, закрепленными на дистальном конце эндоскопа, возможно изменять направление лазерного пучка. Такое решение позволяет одинаково легко использовать при исследованиях оптические системы с различным углом между их оптической осью и осью инструментального канала (см. Рис. 1). Микроколлиматор, расположенный на конце световолокна, решает задачу преобразования расходящегося светового пучка в пучок с постоянным сечением. С помощью персонального компьютера реализуется управление светодиодным источником света осветителя и лазером на входе световолокна, а также обработка изображения телевизионной камеры эндоскопа.

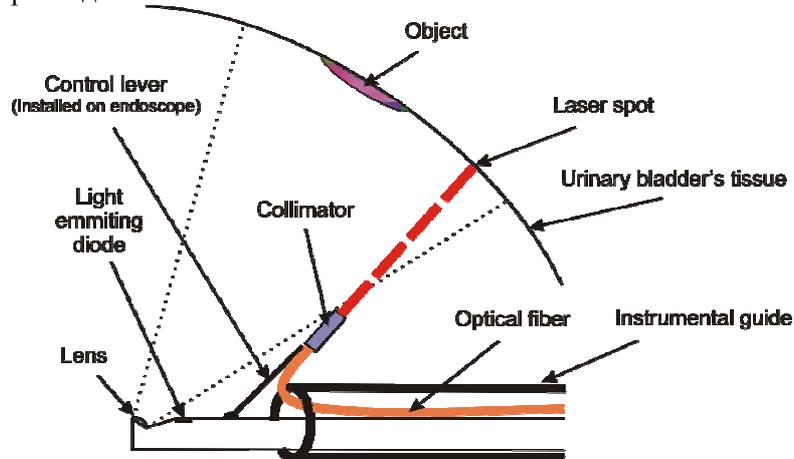


Рис. 1. Общая схема дистального конца эндоскопа

Для измерения размера объект помещается в районе центра изображения на мониторе. По сигналу измерения:

1. Регистрируется в оперативной памяти и отображается на мониторе в виде статического кадра текущее изображение, состоящее из расположенного вблизи центра измеряемого объекта.

2. По переднему фронту импульса кадровой синхронизации телевизионной камеры эндоскопа включается светодиодный источник подсветки и включается лазерный источник на входе световолокна.

3. Регистрируется в оперативной памяти следующий телевизионный кадр, состоящий из изображения проекции на измеряемый объект коллимированного светового пучка лазера.

4. В результате обработки полученного на шаге 3 изображения количественно (в пикселях) измеряется сечение лазерного пучка.

5. На статическом изображении измеряемого объекта вручную отмечается линия, размер которой подлежит измерению. Длина этой линии в миллиметрах определяется как ее размер в пикселях, деленный на размер (в пикселях) сечения лазерного пучка, умноженный на заранее известное сечение лазерного пучка в миллиметрах.

Нетривиальность задачи обусловлена тем, что в зависимости от характеристик тканей измеряемого объекта, лазерный пучок может проникать (а может и не проникать) в них на значительную глубину. Это может приводить к появлению на изображении ареола, интенсивность которого сравнима с интенсивностью основного пучка (см. Рис. 2, синий круг – это исходное лазерное пятно) и, как следствие, к значительным погрешностям измерений. Медицинская практика показывает, что погрешность измерений, обусловленная рассеянием, может при работе с реальными изображениями в медицинской эндоскопии достигать до 70% [8].

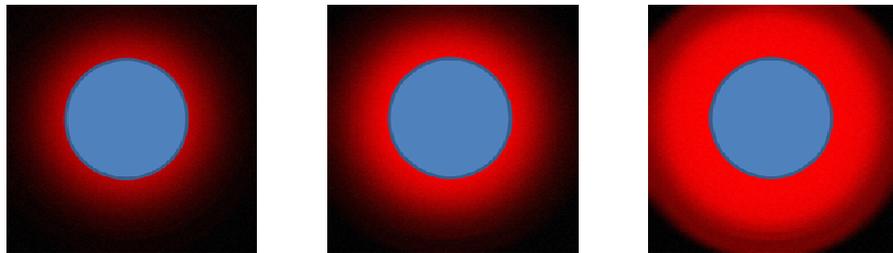


Рис. 2. Появление различного ареола вокруг лазерного пучка

С целью повышения точности измерений лазерный пучок на выходе коллиматора формировался в виде кольца. При этом в процессе измерения размеров проекции лазерного пучка на измеряемый объект (шаг 4) измеренное значение интенсивности в центре использовалось как порог. На Рис. 3 показано рассеяние лазерного пучка, сформированного в виде кольца. Как видно, диаметр кольца, легко определяемый по изображениям, практически не изменяется в зависимости от степени рассеяния.

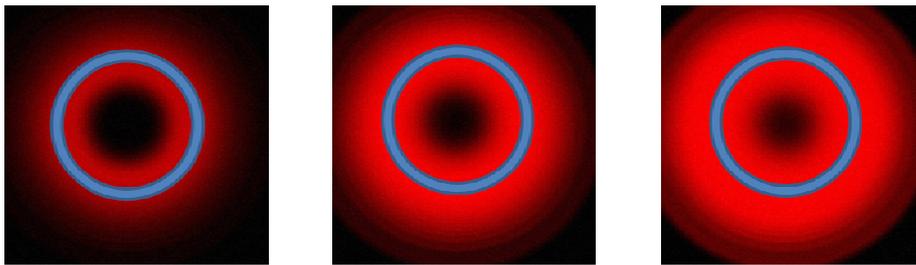


Рис. 3. Появление различного ареола вокруг лазерного пучка, сформированного в виде кольца

Клинические исследования показали, что устранение влияния диффузного рассеяния в тканях позволяет снизить погрешность измерений примерно в три раза, что достаточно приемлемо в практической медицине.

Были проведены клинические исследования на лабораторных животных, которые показали, что предложенные методы и средства позволяют увеличить точность измерений размеров более чем на порядок, что значительно снижает долю неверных решений о выборе характера лечения.

Литература

1. Cotton P.B., Williams C.B. Practical Gastrointestinal Endoscopy: The Fundamentals. Blackwell Science. 2003. 213 pp.
2. Stephen J. McPhee, Maxine A. Papadakis. Current Medical Diagnosis and Treatment 2009. McGraw Hill. 2009. – 1728 pp.
3. Соколов В.А. и др. Эндоскопическая тактика при трудноудаляемых конкрементах холедоха. // Сб. 9-ый московский международный конгресс по эндоскопической хирургии (6-8 апреля 2005г.). - М. - 2005. - С.353-355
4. Дулькин Л.М., Салахутдинов В.К. и др. Method of longitudinal stereoscopy for 3D visualization of endoscopic images, in proc. of Int. Symp. Topical Problems of Biophotonics-2007, 1-30.
5. Хорн Б.К.П. Зрение роботов. – М.: Мир, 1989. – 358 с.
6. Курикша А.А., Жулина Ю.В. // Радиотехника и электроника. 2000. Т. 66, № 3. С. 23 – 40.
7. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1970. – 856 с.
8. Дулькин Л.М. и др. Классификации категорий сложности диагностической и лечебной эндоскопической ретроградной панкреатохолангиографии и степени риска развития осложнений. // 6-ой Московский международный конгресс по эндоскопической хирургии. – М. –2002.

Влияние иммерсионного просветления на фрактальную размерность нормальной и патологически измененной ткани

П. С. Ерохин

Введение

Многие биоткани обладают большим коэффициентом рассеяния. По этой причине малая часть света проходит через нее. С целью снижения светорассеяния в тканях используются различные иммерсионные агенты [3 - 5]. Они согласуют показатели внутритканевой жидкости и коллагеновых волокон, из которых и состоит биологическая ткань. Иммерсионные агенты используются для повышения качества визуализации структуры ткани с целью гипертермии злокачественных новообразований с использованием золотых наночастиц.

Целью данной работы является определение динамики изменения степени упорядоченности различных типов биологической ткани при воздействии на них иммерсионных агентов. Для количественного описания степени упорядоченности ткани вводят понятия фрактала и фрактальной размерности [6 – 8, 9].

Материалы и методы

С целью анализа и сравнения динамики изменения степени упорядоченности биологических тканей были выбраны два типа ткани: нормальная почка крысы и опухоль почки человека, привитая крысе. В качестве иммерсионных агентов – 40% растворы глюкозы [3 – 5] и глицерина, а также 1% раствор витамина В₂.

Перед проведением эксперимента образцы хранились при температуре -5°C, толщина образцов ткани составляла примерно 1 мм. Для определения численного значения степени упорядоченности биологической ткани проводился прямой анализ поляризационных фотографий образцов выбранных типов ткани. Поляризационные фотографии были получены при помощи поляризационного микроскопа.

Анализ полученных поляризационных фотографий проводился методом Box – Counting. Суть метода: предполагается, что число кубов, необходимых для того, чтобы покрыть трехмерный объект, равно N_0 (для евклидова пространства). Для исследуемого объекта строится зависимость числа кубов, квадратов, отрезков (в зависимости от геометрии объекта) от их размера в логарифмической шкале. Фрактальная размерность может быть определена как

$$D_s = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{N(\delta)}{\ln \frac{1}{\delta}}$$

где δ - размер грани куба.

Начальное значение фрактальной размерности биоткани соответствует отсутствию просветления. Остальные поляризационные фотографии выполнялись каждую минуту после начала просветления.

Результаты

На рис. 1 - 4 представлены поляризационные фотографии, полученные в ходе проведения эксперимента. На рис. 1 представлены поляризационные фотографии нормальной почки крысы под действием иммерсионных агентов (а, в, д – 0 минут просветления 40% раствором глюкозы, 40% раствором глицерина, 1% раствором витамина В₂ соответственно; б, г, е – 60 минут просветления 40% раствором глюкозы, 40% раствором глицерина, 1% раствором витамина В₂ соответственно). На рис. 2 представлены поляризационные фотографии опухоли почки человека, привитой крысе при тех же условиях. рис. 3 и 4 соответствуют поляризационным фотографиям тех же тканей при добавлении раствора коллоидного золота.

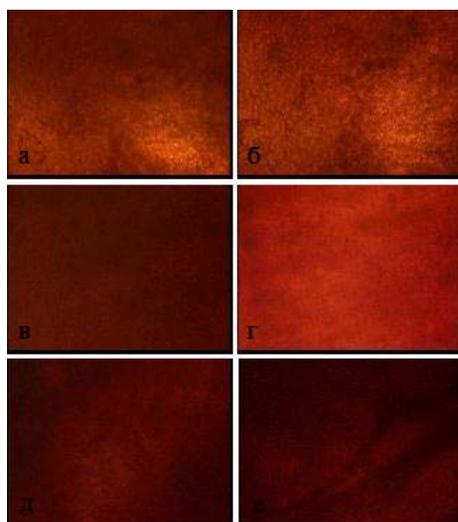


Рис.1. Поляризационные фотографии нормальной почки крысы в условиях иммерсионного просветления

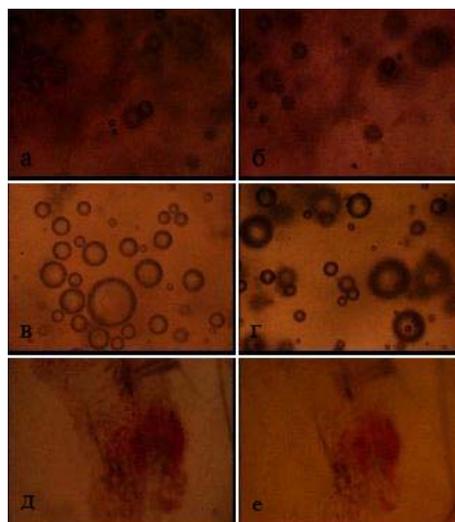


Рис.2. Поляризационные фотографии опухоли почки человека, привитой крысе, в условиях иммерсионного просветления

На рис. 5 и 6 представлена динамика изменения фрактальной размерности нормальной почки крысы и опухоли почки человека, привитой крысе, при иммерсионном просветлении 40% раствором глюкозы – 1, 40% раствором глицерина – 2, 1% раствором витамина В₂ соответственно.

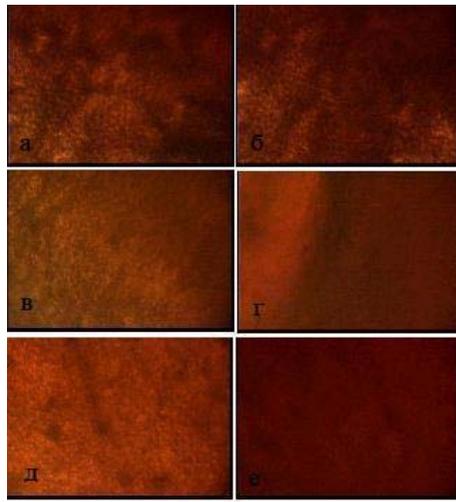


Рис. 3. Поляризационные фотографии нормальной почки крысы в условиях иммерсионного просветления с добавлением раствора коллоидного золота

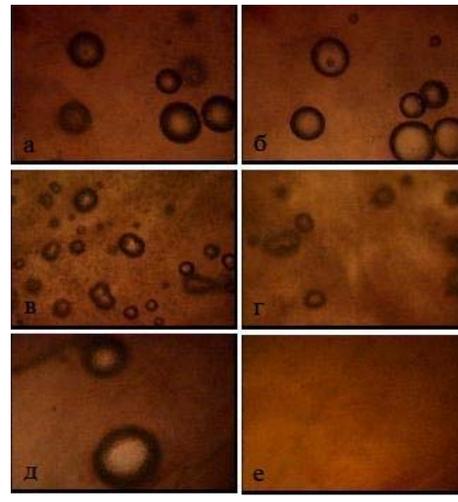
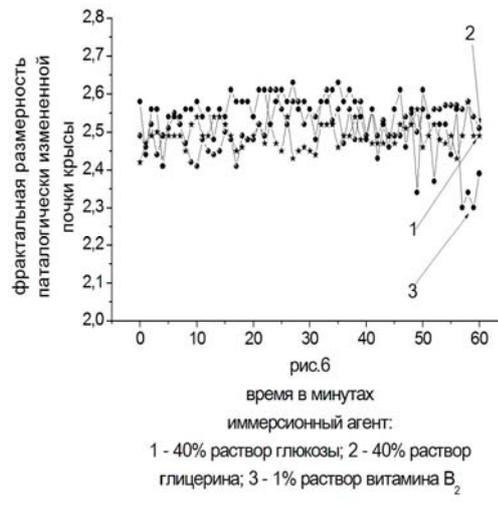
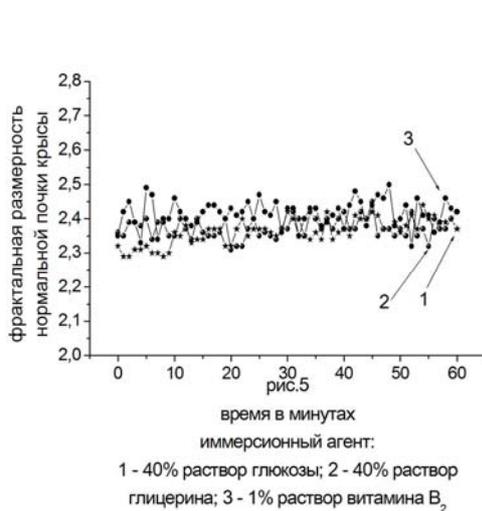


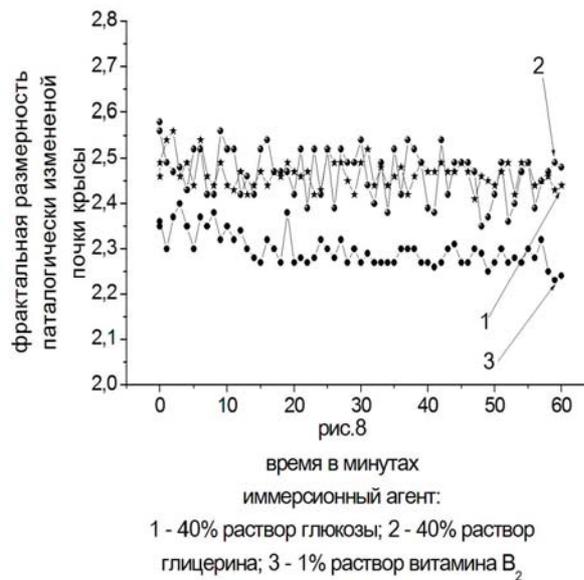
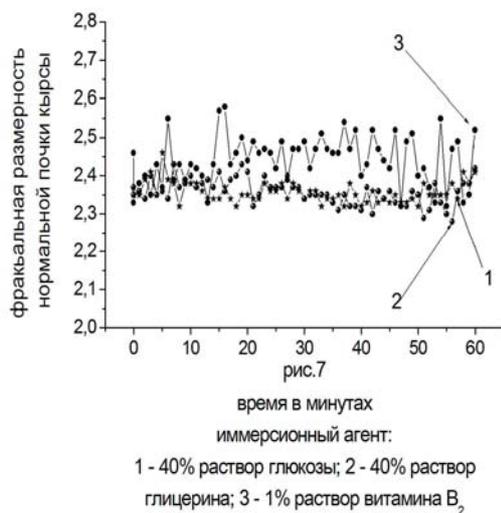
Рис. 4. Поляризационные фотографии опухоли почки человека, привитой крысе в условиях иммерсионного просветления с добавлением раствора коллоидного золота



Экспериментально было установлено, что при иммерсионном просветлении нормальной почки крысы выбранными иммерсионными агентами максимальное изменение значения фрактальной размерности во временном интервале 0 – 13 минут. Это связано с процессом просветления ткани. Как показано на рис. 6, фрактальная размерность опухоли почки человека, привитой крысе, имеет несколько большее значение по сравнению со значением фрактальной размерности нормальной почки крысы. Это связано с более изрезанной структурой паталогически измененной ткани по сравнению с нормальной.

При иммерсионном просветлении опухоли почки человека, привитой крысе, крысы 1% раствором витамина В₂ наблюдается наиболее значительный спад в значениях фрактальной размерности по сравнению с аналогичными данными при просветлении 40% раствором глюкозы и глицерина. В условиях иммерсионного просветления опухоли почки человека, привитой крысе, 40% раствором глюкозы динамика изменения фрактальной размерности имеет локальные максимумы числового значения размерности во временном интервале первых пятнадцати минут и в области 35 – 50 минут. Экспериментально установлено, что рост значений фрактальной размерности нормальной ткани при иммерсионном просветлении носит более пролонгированный характер, что связано с более вязкой структурой глицерина по сравнению с глюкозой.

На рис. 7 и 8 представлена динамика изменения фрактальной размерности указанных типов ткани при иммерсионном просветлении и добавлении раствора коллоидного золота №7 (Au_{NP} (from $1.5 \cdot 10^{-4} M HAuCl_4$) со стабилизатором SDS (sodium dodecylsulfate) $1.5 \cdot 10^{-3} M$, и 2,5% изопропанола по объему). Размер золотых наночастиц составляет 10 нм.



Экспериментально установлено, что при иммерсионном просветлении нормальной почки крысы с добавлением раствора коллоидного золота, рост значений фрактальной размерности ткани происходит в первые 15 минут. При просветлении ткани 40% раствором глицерина увеличение значений фрактальной размерности ткани носит более пролонгированный характер из-за вязкости глицерина. Наиболее значительное увеличение значения фрактальной размерности нормальной ткани крысы происходит при иммерсионном просветлении ткани 1% раствором витамина B₂.

При иммерсионном просветлении опухоли почки человека, привитой крысе, с добавлением раствора коллоидного золота, динамика изменения фрактальной размерности данного типа ткани во временной области 10 – 40 минут имеет противоположный характер направленности по сравнению с результатами, полученными для опухолевых тканей в отсутствие раствора коллоидного золота. Такой характер изменения размерности ткани может быть связан с добавлением раствора коллоидного золота.

Заключение

Экспериментально было установлено, что при иммерсионном просветлении нормальной почки крысы наблюдается рост значений фрактальной размерности. Однако наибольшее увеличение значений фрактальной размерности ткани происходит при иммерсионном просветлении ткани с добавлением раствора коллоидного золота. Фрактальная размерность опухолевых тканей претерпевает снижение значений при иммерсионном просветлении. Экспериментально было установлено относительное постоянство значений фрактальной размерности опухолевых тканей в условиях иммерсионного просветления с добавлением раствора коллоидного золота во временном интервале 10 – 40 минут.

Литература

- 1 Тучин В. В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. - Саратов, изд. СГУ, 1998, 384 с.
- 2 Иванов А. П., Барун В. В. // Оптика и спектроскопия, 2008, том 104 № 2, с. 344 – 351.
- 3 Башкатов А. Н., Генина Э. А., Синичкин Ю. П. и др. // Биофизика, 2003, том 48, вып. 2, с. 309 - 313.
- 4 Тучин В. В., Башкатов А. Н., Генина Э. А. и др. // Письма в ЖТФ, 2001, том 27, вып. 12, с. 10 – 14.
- 5 Меглинский И. В., Башкатов А. Н., Генина Э. А. и др. // Квантовая Электроника// 32, № 10(2002), с. 875 – 882.
- 6 Зосимов В. В., Лямшев Л. М. // УФН, 1995, том 165, № 4, с. 361 – 401.
- 7 Илемской А. И., Флаг А. Я. // УФН, 1993, том 163, № 12, с. 1 – 50.
- 8 Rongguo Yan, Guozheng Yan, Banghua Yang. Fractal Analysis on Human Colonic Pressure Activities based on the Box – counting Method// Proceeding of world academy of science, engineering and technology volume 11 february 2006 ISSN 1307-6884.
- 9 Fabio Grizzi, Carlo Russo, Piergiuseppe Colombo, et al. // BMC Cancer 2005, 5:14.
- 10 Ang Li, Jing Liu, Wendy Tanamai, et al. // J. Biomed. Opt., 13(3), 030504 (2008).
- 11 Shwayta Kukreti, Albert Cerussi, Bruce Tromberg et al. // J. Biomed. Opt., 12(2), 020509 (2007).

Лабораторная модификация люминесцентного микроскопа МИКМЕД – 2 для поляризационного анализа

Г.В. Симоненко

В работе представлена простая модификация стандартного люминесцентного микроскопа МИКМЕД - 2 для проведения микроскопического поляризационного анализа образцов в отраженном свете.

Микроскопический анализ различных образцов можно проводить как в прошедшем, так и в отраженном свете, но поляризационный анализ образцов с помощью микроскопов российского производства, как правило, рассчитан только для просветного варианта исследований [1]. Однако большое число образцов, например, биологического происхождения, при исследовании в прошедшем свете не дают никакой информации, так как сильно рассеивают свет, и их исследование можно проводить только в отраженном свете [2]. Поэтому актуальной задачей является модификация стандартного люминесцентного микроскопа МИКМЕД – 2 для поляризационных исследований.

Для модификации стандартного микроскопа необходимо внести изменения в осветительную и регистрационную части микроскопа [3]. Для получения поляризованного излучения, падающего на исследуемый образец, в тубус микроскопа вместо штатных фильтров устанавливается нейтральный поляроид типа NPF – 2300 DU [4], который обычно используется в системах отображения информации на жидких кристаллах. Ориентация поляризатора строго фиксируется. В качестве анализатора используется точно такой же поляроид, как в осветительной части, который устанавливается непосредственно в окуляр микроскопа. Такое расположение анализатора позволяет легко изменять его ориентацию и таким образом проводить анализ в параллельной или скрещенной ориентациях поляризаторов. Для цифровой регистрации изображения в этом случае можно использовать любой цифровой фотоаппарат, который также располагается на окуляре микроскопа. При этом анализатор лучше устанавливать на объектив фотоаппарата, так как при этом можно вращать анализатор не меняя положение самого фотоаппарата.

Для поворота образца относительно поляризаторов вместо стандартного предметного стекла используется специально изготовленное предметное стекло круглой формы, состоящее из двух частей. Первая часть неподвижная и устанавливается на предметном столике, а вторая часть может поворачиваться на 360° относительно первой и имеет по окружности измерительную линейку с градусными делениями. Такое устройство позволяет осуществлять анализ образца при различной его ориентации относительно поляризаторов.

Последняя модификация штатной конструкции микроскопа касается направляющей с пластиной. Как известно штатные направляющие с пластиной обеспечивают необходимое спектральное разделение света возбуждения и света люминесценции объекта. В нашем случае это свойство делительной пластины не нужно, так как мы не возбуждаем люминесценцию объекта, а производим его наблюдение в отраженном свете. Поэтому вместо штатной делительной пластины мы используем стеклянную пластину с диэлектрическим покрытием, спектральные характеристики которой представлены на рис. 1. На этом рисунке показана спектральная зависимость только коэффициента отражения, так как данное диэлектрическое покрытие является не поглощающим и поэтому сумма коэффициентов пропускания и отражения равна 100%. Следует обратить внимание на то, что делительную пластину с напыленным металлическим покрытием в нашем случае использовать нельзя, так как металлическое покрытие будет изменять состояние поляризации света, отраженного от него или прошедшего через него.

На рис. 2 представлены фотографии биологического, полученные с помощью модифицированного микроскопа, полученные с помощью поляризационной технологии и без нее. Из сравнения этих фотографий следует, что изображение биологического объекта, полученное с помощью поляризационной технологии, более контрастное и имеет цветовую окраску, а, следовательно, несет большее количество информации об этом объекте.

Таким образом, в представленной работе описана простая лабораторная модификация стандартного люминесцентного микроскопа для проведения микроскопических поляризационных исследований в отраженном свете.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 08 – 02 -90275 – Узб_а.

Литература.

1. ДИА³М. Современная лаборатория. ЗАО «ВЕСТКОМ» Долгопрудный. 2009.
2. Оптическая биомедицинская диагностика. Под редакцией В.В. Тучина Т. 1 //М.: Физматлит. 2007. 560 С
3. Микроскоп для клинической лабораторной диагностики МИКМЕД – 2. Руководство по эксплуатации. ОАО «ЛОМО»

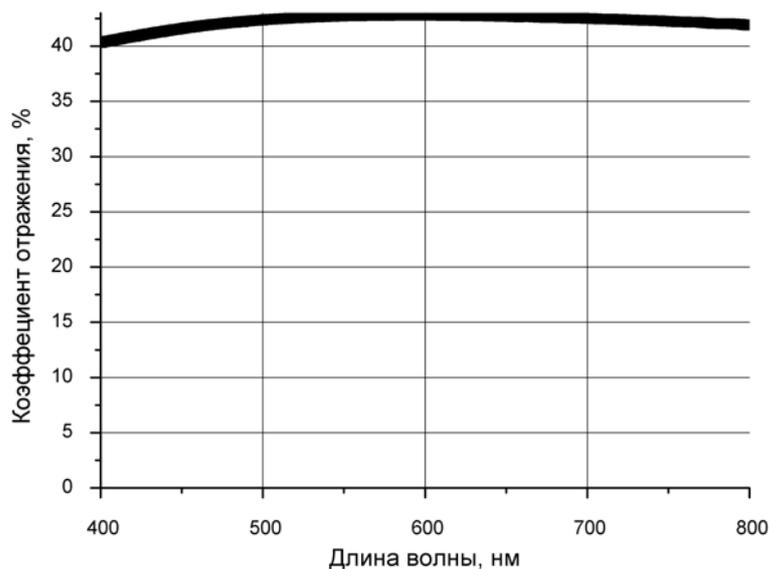


Рис. 1. Спектральные характеристики светоделительной пластины.

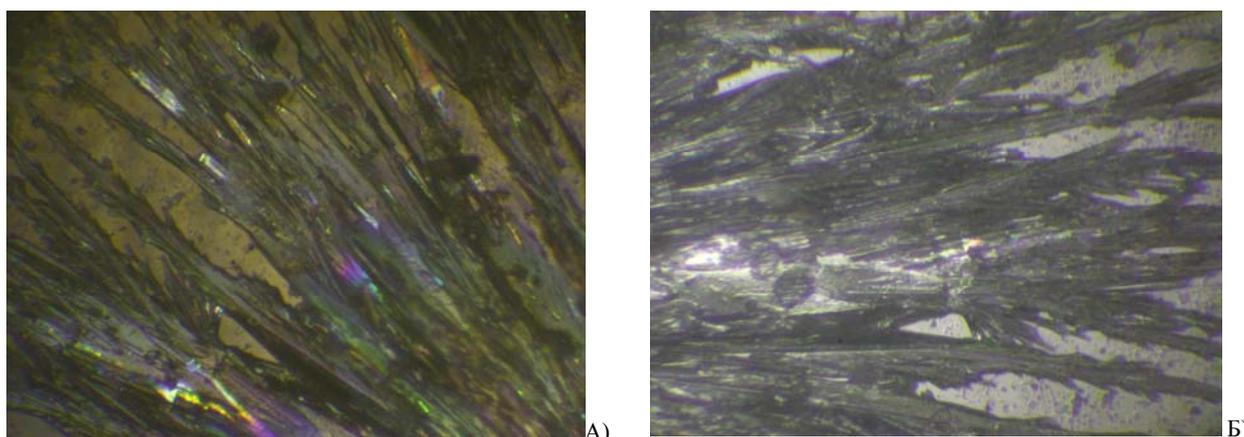


Рис. 2 Изображение биологического объекта, полученное с помощью модифицированного микроскопа. А - в поляризованном свете; Б – без поляризаторов.

Исследование кристаллизовавшейся биологической жидкости методом низкокогерентной полнополюсной интерферометрии

А.Л. Кальянов, В.В. Лычагов, Л.И. Малинова, А.А. Пайзиев, В.П. Рябухо

Введение

В последнее время в различных областях медицины возрастает интерес к методу клиновидной дегидратации белка как к инструменту доклинической диагностики состояния пациента. К настоящему времени накоплен обширный фактографический материал, иллюстрирующий его возможности [1-11]. Процесс самоорганизации биологических жидкостей (плазма и сыворотка крови, моча, слюна, слезная жидкость и т.д.) является стадийным процессом упорядочения белково-солевой составляющей, приводящей к формированию сложной трехмерной пространственной структуры.

Как правило, в качестве основного инструмента анализа образованной структуры используется микроскоп [1-6], однако, учитывая сложность образуемой структуры, возникает необходимость разработки метода и инструмента, обеспечивающих достаточно высокое поперечное и продольное (по глубине объекта) пространственное разрешение, неразрушающий принцип зондирования и возможность регистрации изменений структуры исследуемого объекта в реальном времени.

Таким методом может служить полнополюсная низкокогерентная интерферометрия (НКИ) в белом свете [12-19], которая объединяет в себе принципы низкокогерентной оптической томографии и интерфе-

ренионной микроскопии. Данный метод успешно применяется в ряде областей, особенно в биомедицинских исследованиях.

Методы и техника эксперимента

Использованный в настоящей работе полнопольный интерферометр в белом свете разработан на базе оптической схемы микроинтерферометра Линника (рис. 1). Шаг перемещения объекта мог изменяться от 0,015 до 0,1 мкм. Продольное разрешение системы составляло ~1 мкм.

При сканировании объект перемещался в продольном направлении с заданным шагом. При каждом положении объекта, то есть, при различных значениях оптической разности хода света Δ в интерферометре, с помощью ПЗС-камеры записывалось микроизображение объекта с системой интерференционных полос конечной ширины в белом свете, наблюдаемое на выходе интерферометра. При этом каждый пиксель ПЗС-матрицы являлся элементарным фотоприемником. В результате сканирования формировался массив А-сканов объекта, используя который, строились В-сканы и трехмерные представления внутренней структуры объекта. Используя такие данные, можно анализировать количественные характеристики и морфологические особенности прозрачных биологических тканей и технических образцов. В том числе предложенный метод хорошо подходит для изучения структур, образуемых при клиновидной дегидратации белка.

Определение локального показателя преломления

На рис. 2а и 2б в качестве примера представлены изображения, полученные при сканировании фации, образованной раствором альбумина, а на рис. 2в – В-скан выделенного участка. Микроскопическое изображение с интерференционными полосами разделено на 4 участка трещинами. Наши исследования и работы других авторов [1,3-6,8-12] показывают, что трещины, характерные для метода клиновидной дегидратации, достигают подложки, на которой лежит образец, то есть пронизывают фацию на всю ее высоту, разделяя ее на отдельные фрагменты. Сквозь эти трещины удается наблюдать интерференционный сигнал от подложки. Это позволяет определить локальную геометрическую (а не оптическую) толщину образца и, соответственно, коэффициент преломления, как показано ниже.

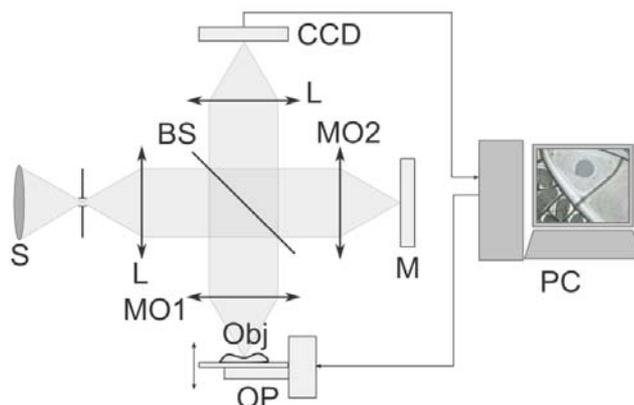


Рис. 1. Схема экспериментальной установки S – источник белого света (светодиод); L – линзы; BS – делитель пучка; MO1, MO2 – микрообъективы; CCD – ПЗС камера; M – опорное зеркало; OP – предметный столик; Obj – объект, PC – персональный компьютер

На рис. 2а в области фокусировки находится верхняя поверхность трех фрагментов фации – на них видны интерференционные полосы. Изгиб интерференционных полос вызван рельефом поверхности фрагментов и свидетельствует о небольшой вогнутости поверхности. Из В-скана (рис. 2в) видно, что высота данных фрагментов около 20-25 мкм. Поверхность четвертого фрагмента находится значительно выше (около 55 мкм), поэтому на изображении, приведенном на рис. 2а, на этой части отсутствуют интерференционные полосы.

На рис. 2б в области фокусировки находится подложка под объектом. Изгибы интерференционных полос вызваны локальным изменением толщины фрагментов объекта над подложкой. Интерференционный сигнал регистрируется от поверхности подложки под всеми четырьмя наблюдаемыми фрагментами, что говорит об их примерно равной толщине. В то же время не наблюдается сигнал в областях трещин из-за отличного от единицы показателя преломления объекта.

По сформированной томограмме сечения фации на рис. 2в можно восстановить его пространственную структуру. В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что фрагменты частично отслоились от подложки, существует воздушная прослойка между участками фации и стеклом. Аналогичный эффект наблюдался во всех наших экспериментах, а так же в работах других авторов [1,3,11-12]. Причем

высота этой прослойки может быть существенной. Так фрагмент, изображенный справа, поднят над подложкой на 30 мкм, что превышает толщину самой фации на этом участке. В тоже время центральный фрагмент практически не имеет отслоения и плотно прилегает к стеклу.

На примере фрагмента, изображенного слева на томограмме (рис. 2в), можно изучить структуру сигнала, получаемого от участка фации с отслоением. Самая верхняя граница раздела сред с различным показателем преломления – граница воздух-поверхность фации. Именно сигнал от этой границы расположен сверху на томограмме на уровне 20 мкм. Ниже расположена граница раздела фация/воздушная прослойка (7 мкм). Зная положение этих границ, можно определить оптическую толщину фации на этом участке – 13 мкм (обозначена f на рис. 2в). Затем следует граница воздух/стекло (2 мкм). Оптическая толщина воздушной прослойки – 5 мкм. Следует учитывать, что толщина каждого слоя на томограмме есть произведение его геометрической толщины на показатель преломления. Соответственно толщина воздушной прослойки действительно составляет 5 мкм, а толщина фации в этом месте не равна 13 мкм.

Определение локального угла наклона поверхности

Метод полнопольной микроинтерферометрии так же позволяет измерять локальные углы наклона поверхности фации, величина которых может служить диагностическим фактором. В работе была исследована динамика изменения краевого угла капли раствора альбумина 10% в процессе дегидратации. Краевой угол – это угол между подложкой и краем капли, измеренный вдоль направления, перпендикулярного границе капли. В-скан и соответствующее микроскопическое изображение с системой интерференционных полос в начальный момент времени и спустя 1 час 20 мин показаны на рис. 3, где прямой белого цвета на интерференционных изображениях показано направление В-скана.

На рис. 3д представлена зависимость краевого угла высыхающей капли раствора альбумина 10% от времени. Как видно из графика, основное изменение краевого угла происходит в первые 15-20 мин после нанесения раствора на подложку. После это угол продолжает изменяться незначительно и стремиться к некоторому постоянному значению. Вместе с тем установлено, что положение края капли не изменяется при высыхании. Другими словами, площадь капли не меняется в процессе высыхания.

Разработанная методика позволяет определять значение краевого угла, причем есть возможность измерять наклон поверхности на произвольном удалении от края фации.

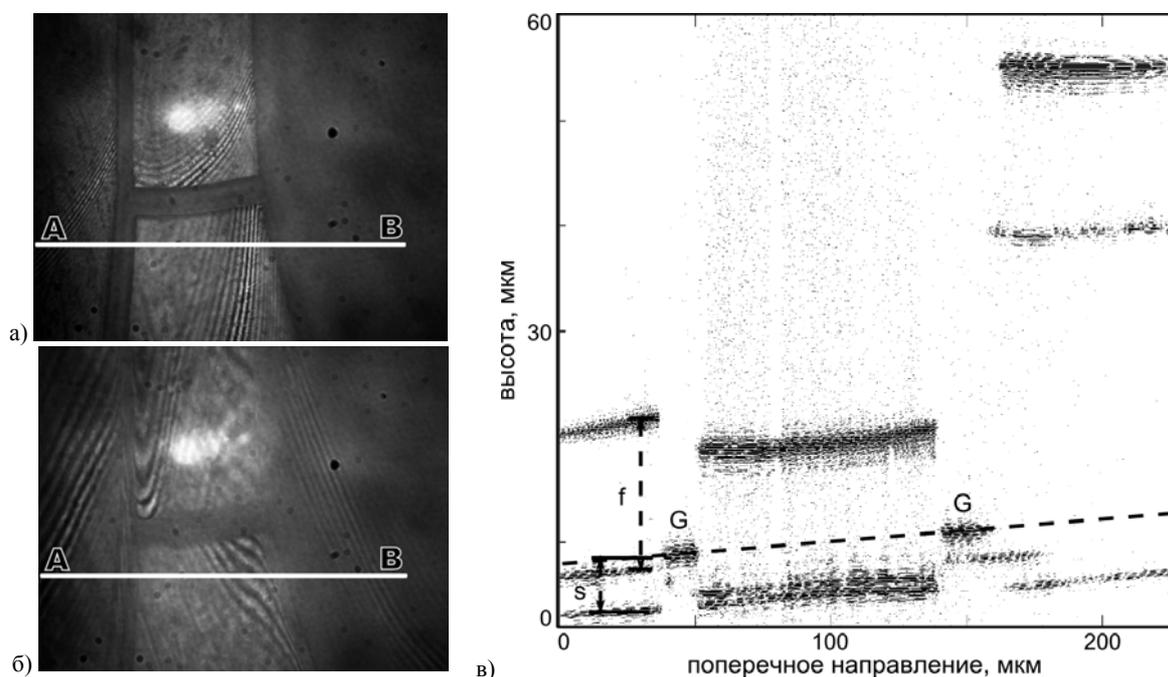


Рис. 2. Микроскопические изображения с интерференционными полосами, полученные в ходе сканирования фации, образованной раствором альбумина (а, б) и построенный В-скан выделенного сечения (в), показанного прямыми линиями на изображениях а и б. Наклонная пунктирная линия показывает положение поверхности стеклянной подложки; буквами G отмечен сигнал от нее, полученный в местах трещин в образце; f – оптическая толщина фации на отмеченном участке; s – смещение сигнала от подложки, вызванный показателем преломления образца, отличным от единицы

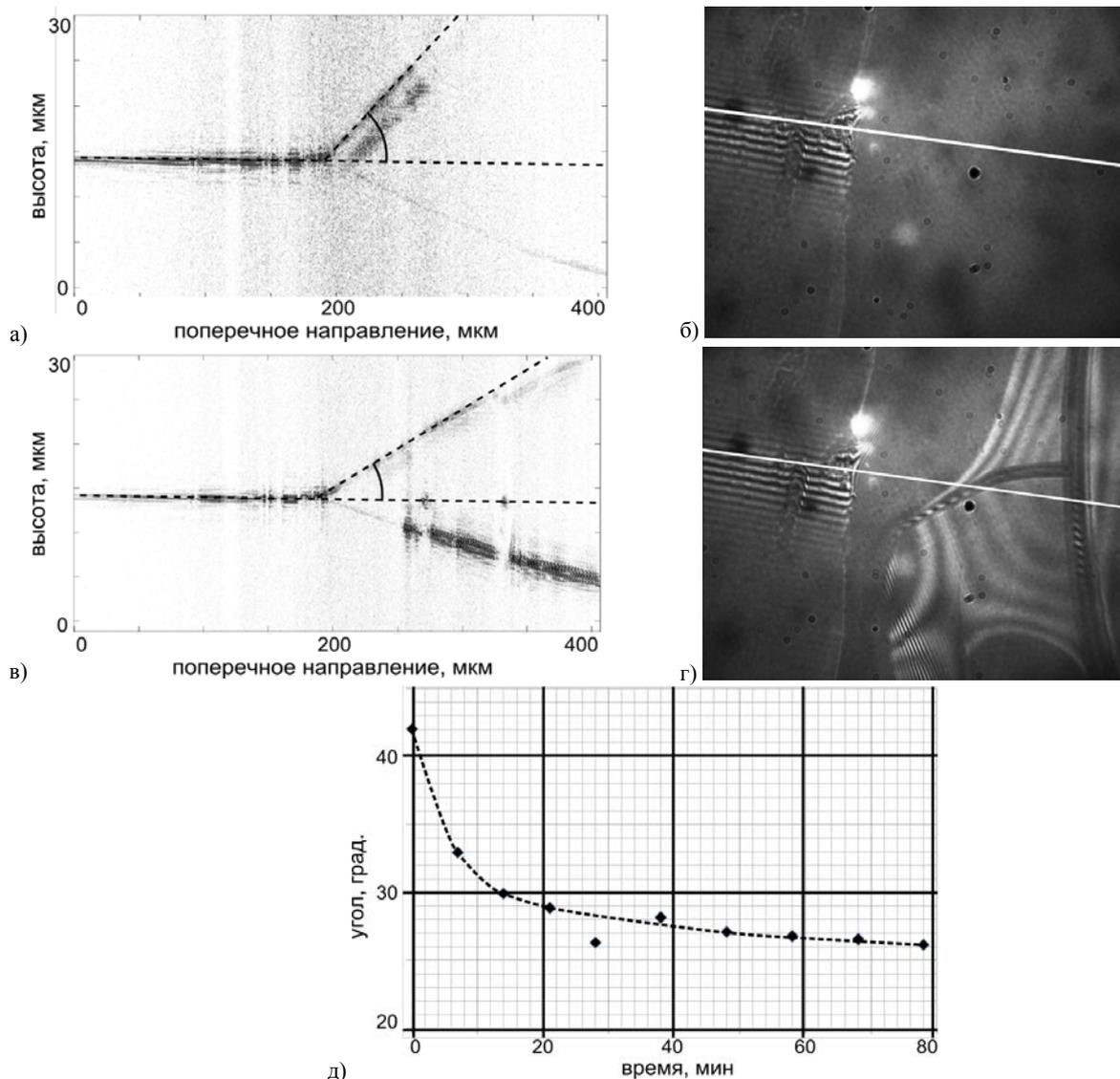


Рис. 3. В-скан и кадр интерференционного изображения из серии, полученной при сканировании капли сразу после нанесения модельного раствора на подложку (а, б) и через 1 час 20 мин (в,г); изменение краевого угла капли модельного раствора в процессе высыхания д)

Как видно на рис. 3, наблюдаются существенные изменения структуры высыхающего раствора со временем. Примерно через 30 минут после нанесения жидкости на предметное стекло образуются трещины на всю глубину фации. Сеть трещин со временем развивается и усложняется. Сразу после появления трещин возникают и отслоения фации от подложки. Эти участки отслоения локализованы вдоль трещин, а с течением времени (до нескольких часов) они увеличиваются в размерах (возрастает и площадь, и высота отслоений).

Обсуждение и заключение

Проведенные экспериментальные исследования наглядно продемонстрировали возможность использования современного метода низкокогерентной микроинтерферометрии полного поля в белом свете для исследования внутренней структуры дегидратированного солевого раствора белка. Основными преимуществами метода являются высокое разрешение (как в продольном, так и в поперечном направлениях) и высокое быстродействие. Так разрешение разработанной системы составляло по всем трем осям ~ 1 мкм, а положение центра интерференционной полосы по оси Z определялось с точностью до $0,015$ мкм, которая определяется величиной шага сканирования объектного столика и передаточным отношением привода. В то же время, благодаря полнопольному режиму быстродействие системы остается на высоком уровне.

Высокое разрешение системы по оси Z – $0,015$ мкм позволяет проводить исследование и определение с высокой точностью таких характеристик объекта, как показатель преломления, оптическая и геометрическая толщина его фрагментов, угол наклона поверхности. Режим полного поля значительно сокращает время сканирования объема объекта и позволяет проводить исследования в реальном времени.

Представленные в работе результаты использования техники полнополяной НКИ для изучения процесса клиновидной дегидратации показали ее эффективность для данного рода исследований. Полнополяный микроинтерферометр в белом свете может стать удобным и функциональным инструментом для повышения информативности метода клиновидной дегидратации и применения его в клинической практике. Однако возможности метода полнополяной НКИ в биомедицинских исследованиях гораздо шире и не ограничиваются лишь одной рассмотренной областью его применения. Полученные в работе результаты и разработанный программный комплекс могут быть использованы для изучения различных прозрачных и полупрозрачных объектов, в том числе большого класса биологических объектов, и динамических процессов, протекающих в них.

Предварительные исследования кристаллизовавшейся плазмы крови методом полнополяной НКИ показали перспективность его применения в кардиологии. Широкое исследование фаций плазмы крови здоровых пациентов и пациентов, страдающих различными кардиологическими заболеваниями, позволит оценить его эффективность и информативность.

Работа выполнена в рамках Аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы”, проект № 2.1.1/2950 и 2.1.1/4989.

Литература

1. Шабалин В.Н., Шатохина С.Н. Морфология биологических жидкостей человека // М.: Хризостом, 2001. – 304 с.
2. Рапис Е.Г. // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72, № 4. – С. 139–142.
3. Яхно Т.А., Седова О.А., Санин А.Г. и др. // Журнал технической физики. – 2003. – 73, №4. 23–27.
4. Малинова Л.И., Сергеева Ю.В., Симоненко Г.В. и др. // Клиническая лабораторная диагностика. – 2007. – №10. – С. 14-16.
5. Функциональная морфология сыворотки крови больных ишемической болезнью сердца: Атлас / Сост.: Л.И. Малинова, А.А. Свистунов, Т.П. Денисова, Ю.В. Сергеева. – Саратов: Новый ветер, 2008. – 56 с.
6. Тарасевич Ю.Ю., Православнова Д.М. // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77, № 2. – С. 17–21.
7. Рапис Е.Г. // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, № 4. – С. 117–122.
8. Тарасевич Ю.Ю., Аюпова А.К. // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, № 5. – С. 13–18.
9. Тарасевич Ю.Ю. // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 7. – С. 779–790.
10. Яхно Т.А., Яхно В.Г., Санин А.Г. и др. // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, № 8. – С. 100–108.
11. Яхно Т.А., Яхно В.Г. // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, № 8. – С. 133–141.
12. Лычагов В.В., Кальянов А.Л., Рябухо В.П. // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 107, № 6. – С. 909–916.
13. Dubois A., Vabre L., Voccaro A., Beaufrepaire E. // Applied Optics. – 2002. – Vol. 41, N. 4. – P. 805–812.
14. Vabre L., Dubois A., Voccaro A.C. // Optics Letters. – 2002. – Vol. 27, N. 7. – P. 530–532.
15. Вишняков Г.Н., Левин Г.Г., Минаев В.Л. // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т.95, № 1. – С. 142–146.
16. Oh W.Y., Bouma B.E., Ifimia N., et al. // Optics Express. – 2006. – Vol.14, N. 2. – P. 726–735.
17. Akiba M., Kin Pui Chan // Journal of biomedical optics. – 2007. – Vol. 12, N. 6. – P. 064024.
18. Dubois A., Grieve K., Moneron G. et al. // Applied Optics. – 2004. – Vol. 43, N. 14. – P. 2874–2883.
19. Angelsky O.V., Maksimyak A.P., Maksimyak P.P. et al. // Optics express. – 2006. – V. 14, N. 6. – P. 7299–7311.

Медицинская визуализация и терапия с использованием индоцианина зеленого

В.А. Бочко, Я.Т. Аландер, В.В. Тучин, И.Ю. Янина

Исследована возможность деструкции жировой ткани при фотодинамическом и селективном фототермическом действии лазерного излучения на *in vitro* ткань, обработанную фотосенсибилизатором - индоцианином зеленым (ИЗ). Для облучения образцов использовался диодный лазер (ОПС-В015-МММ-FCTS, 805 nm). Метод обеспечивает удаление на клеточном уровне региональных и местных нежелательных скоплений жировой ткани. Для количественной оценки эффективности действия предложен вычислительный метод анализа фотографий исследуемого биообъекта. Рассматриваются методы, основанные на расчете фрактальной размерности, методе сегментации и статистическом анализе данных о структуре жировой клетки во время терапии. Проводимые эксперименты подтверждают выполнимость предложенных методов. Результаты позволяют заключить, что предложенный метод обработки цифровых фотографий является весьма перспективным инструментом в оценке пространственных изменений структуры биологических объектов.

Введение

Диабет, гипертония, сердечно - сосудистые заболевания и ранняя смерть являются осложнениями при ожирении, связанном в основном с избыточным накоплением жира в области брюшины (абдоминальный жир). Основным фактором, приводящим к развитию ожирения, является нарушение энергетического баланса, заключающееся в несоответствии между энергетическими поступлениями в организм и их расходом. Другими словами, в организме процессы липогенеза преобладают над процессами липолиза.

Различают гиперпластическое ожирение, то есть ожирение, связанное с увеличенным количеством жировых клеток, и гипертрофическое ожирение, характеризующееся увеличением размеров самих жи-

ровых клеток. Более устойчивым к воздействиям является гиперпластическое ожирение, его трудно устранить. Помимо ожирения на изменение формы тела влияет целлюлит. И в том и в другом случае определяющим является увеличение размеров жировых клеток – тотальное при ожирении и локальное при целлюлите [1].

Адиipoциты - клетки жировой ткани. У худощавых взрослых людей имеется до 35 млрд. адипоцитов — клеток жировой ткани, содержащих 0,4–0,6 мг триглицеридов, у людей, страдающих тяжелой формой ожирения, адипоцитов в 4 раза больше (125 млрд.), и каждый содержит вдвое больше жиров (0,8–1,2 мг триглицеридов).

Адиipoциты обладают рецепторами к цитокинам, гормонам, факторам роста и метаболитам. Функционирование адипоцитов обеспечивают биологически активные вещества – катехоламины, которые стимулируют липолиз.

Липолиз — процесс расщепления жиров на составляющие их жирные кислоты под действием липазы. На процесс липолиза оказывают стимулирующее воздействие глюкагон и соматотропин. Противоположное действие оказывает инсулин. Он стимулирует фосфодиэстеразу, которая инактивирует цАМФ — посредника активации липазы. Таким образом тормозится процесс липолиза.

Процесс липолиза является сильно чувствительным к составу кровотока и температуре. Для повышения липолиза важным является температурный диапазон от физиологической температуры тела 36,6°C и до предельной в 43°C.

Одной из важных проблем современной медицины и косметологии является исследование способов физического воздействия на жировые клетки с целью обеспечения контролируемого разрушения. Одним из самых простых, но эффективных способов физического воздействия на жировые клетки, является гипертермия [2-4].

В последние годы в биофизике успешно развиваются новые подходы, основанные на хорошо контролируемом по температуре, времени и пространству нагреве тканей и органов [5, 6]. С этой точки зрения особый интерес представляет жировая ткань. Так, например, жир характеризуется достаточно низкой температурой плавления, что может значительно повлиять на кинетику нагрева тканей, имеющих жировые накопления. При нагреве от 24°C до 45°C жировая ткань претерпевает несколько фазовых переходов. Фазовые превращения «кристаллическая фаза - жидкость» в адипоцитах протекают в широком диапазоне температур, что связано с многокомпонентностью запасенного жира.

Лазерное излучение может оказывать неспецифическое тепловое воздействие на жировую ткань [4, 7-13]. Рост интенсивности включает адаптационные и регуляторные механизмы клеток, позволяющие восстановить жизнедеятельность клетки, но при дальнейшем увеличении интенсивности клетки не справляются с восстановлением, и происходят необратимые процессы. Такие изменения могут нарастать и приводить к разрушению клеточной структуры.

Сочетание лазерного излучения с гипертермией, обеспечиваемой локальным нагревом ткани другим способом, вызывает усиление фототермического эффекта от лазерного излучения. Такое сочетание методов может быть более эффективным нежели применение этих методов по отдельности, поскольку с помощью лазерного излучения можно обеспечить нагрев ткани на глубине и бесконтактно, а для того чтобы снизить лазерную мощность можно подогреть ткань в пределах физиологических температур. Усилить этот эффект можно с помощью увеличения селективности ткани к излучению с помощью красителей (сенсбилизаторы), кроме того, если краситель помимо высокого поглощения лазерного излучения обладает еще и фотодинамическими свойствами, то эффективность воздействия на жировые клетки можно существенно увеличить. Поглощение молекулами сенсбилизатора квантов света в присутствии кислорода приводит к фотохимической реакции, в результате которой молекулярный кислород, получая энергию от возбужденных молекул красителя, переходит в химически активное возбужденное синглетное состояние, попутно уже при взаимодействии возбужденных молекул красителя или кислорода с отдельными компонентами биологической ткани образуется некоторое количество других высокоактивных радикалов. Основными токсичными продуктами фотодинамического действия являются синглетный кислород и некоторые другие виды активного кислорода, такие как гидроокись, суперокись и радикалы перекиси водорода, которые окисляют биологические молекулы. В частности, вызванные свободно-радикальные реакции перекисацции мембранного липида приводят к нарушениям проницаемости мембраны. Когда концентрация красителя и интенсивности света невысокие, такие повреждения носят местный характер и не приводят к разрушению мембраны клетки целиком, таким образом, такие местные повреждения можно рассматривать как временное увеличение пористости мембраны клетки и увеличение проницаемости мембраны клетки. Меняя интенсивность света, возможно, обеспечить контролируемые изменения пористости мембраны клетки в некоторых пределах.

При больших концентрациях синглетного кислорода и других радикалов клетки могут погибать за счет апоптоза или некроза. Концепция ведущей роли гибели адипоцитов с помощью апоптоза в процессе

существенного снижения массы жировой ткани и веса тела является сравнительно новой. Prins J.V. и соавт. [3] обнаружив, что адипоциты подвержены апоптической трансформации под влиянием депривации фактора роста или в результате слабовыраженной тепловой травмы *in vitro*, тем самым продемонстрировали возможный механизм клеточной потери в условиях *in vivo*. Авторы представили также подтверждения того, что в случае процесса малигнизации, ускоренная потеря массы явилась результатом повышения липолиза и апоптоз-зависимой гибели адипоцитов [2]. Было обнаружено преобразование адипоцитов через про-апоптический сценарий и их определенную чувствительность к апоптозу [14, 15]. Гибель клеток путем их программируемой смерти - апоптоза не приводила к дезорганизации структуры жировой ткани.

Медицинскими науками интенсивно исследуется морфология клетки. Размер клетки и форма являются визуальными особенностями и могут использоваться в диагностике клетки и патологий. Вычислительные методы могут предложить надежные способы для оценки параметров клетки, такие как размер и форма.

Существует несколько методов, наиболее широко используемых в анализе клеток и их структур, в частности, при сегментации клетки: разбиение графа, обучающие методы, активный контур, метод водоразделов и так называемый метод установки уровня, который использует уравнения в частных производных, для того чтобы фигура на выходе была действительно гладкой [16-23]. Есть также методы, которые не требуют сегментации изображения, например, метод определения фрактальной размерности [22].

Хорошо известны следующие требования к сегментируемым изображениям, позволяющие обеспечить приемлемое качество сегментации: сегментируемые области должны быть однородны относительно некоторых характеристик (например, уровня серого тона или текстуры); области должны быть топологически простыми; соседние области должны иметь существенно различные значения характеристик, по которым оценивается однородность сегментируемых объектов; границы каждого сегмента должны иметь простую форму, не иметь разрывов и быть четкими.

Изображения цитологических препаратов имеют следующие особенности, усложняющие решение задачи. Во-первых, из-за особенностей красителей граница может быть слабо различима. Во-вторых, клетки могут быть расположены близко друг к другу, даже сливаться. В-третьих, наличие внутри клеток сильных перепадов яркости. То есть для анализируемых цитологических изображений ни одно из требований, гарантирующих высокое качество сегментации, не выполняется. Перечисленные особенности не позволяют качественно решить задачу с помощью какого-либо одного известного метода сегментации [16-23]. Поэтому исследователями все чаще предлагаются решения, сочетающие различные подходы.

Для выделения клеток на изображениях гистологических препаратов применялся метод водоразделов [17]. Простые методы сегментации не позволяют качественно решить задачу сегментации клеток, если фон неоднороден, клетки имеют неправильную округлую форму и сильные вариации яркости внутри клеток. Для обработки потребуется начальная информация, которая не доступна в нашем случае. Хорошие результаты по автоматическому определению количественных параметров клетки, включая измененные клетки, получены в [18]. Автоматизированный количественный метод на основе моделей активного контура (параметрических и геометрических), которые основаны на моделях эволюции кривых, а так же вейвлет - преобразовании. Разбиение графа и обучающие методы используются, чтобы сегментировать клетки в случае различного распределения уровня яркости клеток и фона. С помощью этого метода нельзя зарегистрировать измененные клетки.

Мы выдвигаем гипотезу, что фотодинамический и фототермический эффекты, вызванные облучением диодным лазером при окрашивании биоткани ИЗ могут привести к постепенному разрушению жировой клетки через апоптоз. Мы предлагаем применять алгоритм сегментации жировой клетки, чтобы выявить измененные клетки и статистически проанализировать параметры клетки, полученные после сегментации. Предполагается, что фон немного неоднороден. Кроме того, в настоящей работе проанализированы возможности метода определения фрактальной размерности с целью описания изменений структуры клетки во время фототерапии.

Материалы и методы

Для изучения процесса липолиза (через изменения формы и размеров клетки) и повреждения клетки, в экспериментах *in vitro* использовались образцы жировой ткани толщиной 150 мкм.

В качестве объекта исследования в рамках данной работы была выбрана жировая ткань женщины в возрасте 42 лет и весом 85 кг, извлечённая хирургически при пластической операции. После замораживания ткани делали ее срезы. Затем приготовленный образец (срез) помещался на предметное стекло, окрашивался индоцианином зеленым (в течение 10 мин) и размещался на жидкостном термостате ТЖ-ТС-01 (температура которого изменяется +30...+150°C, с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Когда температура образца достигала необходимой величины (в течение 15-20 мин) в диапазоне от 37 до 43°C, регистрировалось

изображение образца, следом производилось облучение жировой ткани в течение заданного времени с помощью диодного лазера с плотностью мощности 230 мВт/см^2 и вновь фотографировалось через одинаковые промежутки времени (5 мин) в течение 3-5 часов. Наблюдения велись непрерывно за одними и теми же клетками.

В эксперименте для окрашивания образцов жировой ткани использовался раствор индоцианина зеленого в 40%-этиловом спирте (1 мг/мл). Для облучения образца использовался диодный лазер (ОРС-В015-МММ-FCTS, 805 нм). Изучение изменений в ткани проводилось с помощью экспериментальной установки (рис. 1).



Рис. 1. Экспериментальная установка.

Результаты и обсуждение

1. Инженерия деструкции жировой ткани

Важно отметить, что окрашивание ткани приводит к преобразованию спектров индоцианина зеленого - самый сильный поглощающий максимум смещается в более длинноволновую область к 805-810 нм. Важно, что ИЗ, связывающийся с биомолекулами, делает облучение диодным лазером на 805 нм более эффективным при взаимодействии с окрашенными областями [24].

Данное исследование посвящено использованию лазерного облучения окрашенных образцов жировой ткани с целью её разрушения. Эффективность фотодинамического действия обеспечивалась совпадением спектра излучения лазера со спектром поглощения индоцианина зеленого. В процессе работы было необходимо выяснить оптимальное время прокраски, нагрева ткани и длительности облучения для достижения наиболее эффективного разрушения жировых клеток при их апоптозе или некрозе. Рис. 2(1, 2) показывает разрушение жировых клеток с помощью предложенной методики фототерапии.

Оптическое (лазерное) излучение при контроле длительности облучения, мощности и длины волны может вызвать различные тепловые эффекты: 1) "суб-гипертермия" (температура ниже, чем общепринятые гипертермические температуры, это температуры в пределах от физиологических до температур, вызывающих апоптоз клетки); 2) гипертермия (температуры, вызывающие в основном апоптоз и некроз при длительной экспозиции); или 3) "повышенная гипертермия" (температуры, вызывающие некроз ткани, тканевый термолиз), которые в сочетании со специфическим окрашиванием ткани, и/или применением липолитических, и/или апоптотических агентов, могут обеспечить контролируруемую пластическую деструктивную инженерию жировых отложений. На Рис. 2 представлены изображения жировой ткани, окрашенной ИЗ до и после ее облучения диодным лазером на 805 нм в течение 2 минут. Температура образца при облучении лазером была 43°C . Если наблюдать за отдельными клетками (А, В, С, D, Е), возможно заметить разрушение мембран под влиянием лазерного излучения, которое видно как дезинтеграция границ клеток. В пределах выделенной области (прямоугольник) происходит практически полное разрушение адипоцитов.

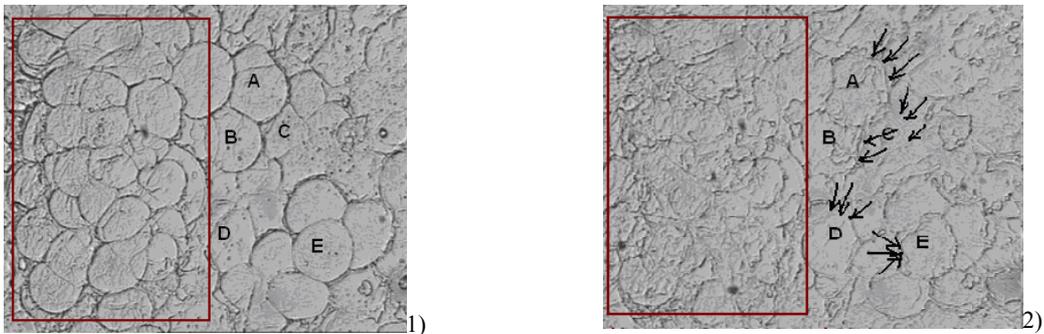


Рис. 2. Изображения окрашенной ИЗ жировой ткани до (1) и после лазерного облучения (2) длительностью 2 мин. Температура образца 43°C. Диодный лазер, 805 нм.

Оптимальное время для эффективного липолиза клетки и разрушения можно найти, изменяя время облучения, температуру и время инкубации ИЗ. Кроме того, возможно управлять способом разрушения клетки - или через некроз или через апоптоз. Для температуры 43°C и лазерного облучения в течение 2 мин наблюдались морфологические признаки апоптоза (сокращение клеток в размере), а в течение 3 мин - морфологические признаки некроза (увеличение размера клетки). В среднем, размеры клеток изменились на 7.3 %. Однако, при определенной температуре (приблизительно 42°C) размеры адипоцитов уменьшились (морфологический признак апоптоза) на 10 %.

На рис 3(1, 2) и 4(1, 2) представлены изображения окрашенной ИЗ подкожной жировой ткани до (1) и после (2) лазерного облучения на 805 нм в течение 3 и 2 минут, соответственно. Температура образца при облучении лазером была 40°C и 37°C, соответственно. На рисунках заметно, что после облучения происходит деградация границ клеток, что свидетельствует о изменениях происходящих с самими клетками.

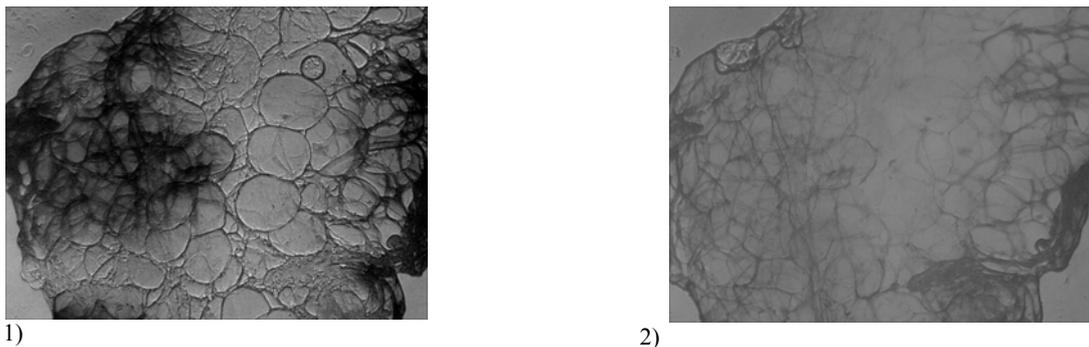


Рис. 3. Изображения окрашенной ИЗ подкожной жировой ткани до (1) и после (2) лазерного облучения в течение 3 минут. Температура образца 40°C. Диодный лазер, 805 нм.

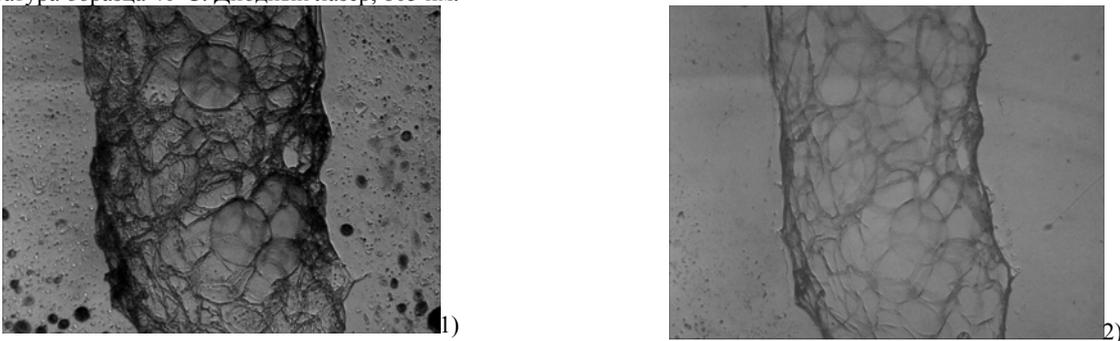


Рис. 4. Изображения подкожной жировой ткани, окрашенной ИЗ, до (1) и после (2) облучения в течение 2 минут. Температура образца 37°C. Диодный лазер, 805 нм.

Таким образом, данным оптическим методом возможно обеспечить эффективное разрушение жировой ткани.

2. *Вычислительные методы анализа фотографии*

Разработка метода разрушения жировой ткани требует измерения нормальных клеток: размера и площади, и поврежденных клеток: соотношение разрушенных клеток, в зависимости от курса фототерапии. Есть несколько самых популярных алгоритмов, используемых в анализе фотографии клетки. Наиболее подходящим в нашем случае является метод фрактальной размерности. Однако фрактальная размерность дает статистическую величину, которая оценивает структуру клетки всего изображения, в то время как очень часто требуется визуализация полученных данных. Визуализация

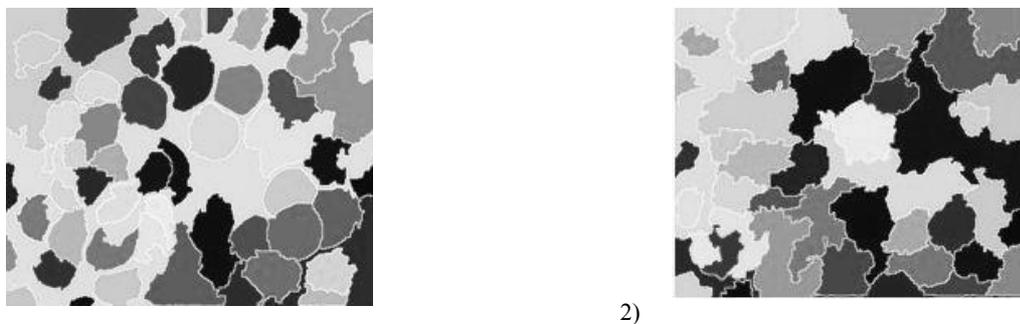
показывает детали в структуре клетки и изменение формы клетки в течение длительного времени. Поэтому, для анализа фотографий желательно использование методов сегментации. Метод фрактальной размерности может использоваться в сочетании с методами сегментации как дополнительная техника, предоставляющая оценку изменения структуры клетки.

Сегментация состоит в разделении изображения на несколько областей, например, клетку и окружающий фон. В анализе использовались 2 метода: метод водоразделов и многоуровневый метод. Однако эти два метода не очень хорошо работают по двум причинам. Первая причина состоит в том, что для изображений, выглядевших визуальнo хорошими, имеется некоторая неоднородность освещения. Это мешает при выборе порога для того, чтобы отделить клетки и фон. Вторая причина состоит в том, что клетки, находящиеся в непосредственной близости, сегментированы как одна клетка. Это случается, потому что изменение интенсивности является не подходящим критерием для разделения клеток, а должен использоваться вместо этого - изменение расстояния [16]. Таким образом, система для полного анализа ткани представляет собой: многоуровневый метод, выбор порога, изменение расстояния, метод водоразделов и последующую дополнительную обработку (статистический анализ геометрических размеров клетки).

Были проведены вычисления по изображениям (размером 352x289) жировой ткани. Сегментация была осуществлена для изображений, имеющих однородное освещение. Кроме того, использовалась оценка фрактальной размерности для того, чтобы оценить всю структуру изображения.

Во-первых, сегментация жировых клеток сделана согласно описанному алгоритму. Результаты приведены на рис. 5 (1- до и 2 - после терапии, соответственно). Сегментация сделана для изображений (рис. 2) с относительно однородным освещением объекта. Сегментированные изображения показывают, что для некоторых клеток их размеры уменьшились во время курса терапии. Границы клетки становятся размытыми. Также, был проведен статистический анализ геометрических параметров сегментированных областей. Две ненормированные гистограммы клеточных областей до и после терапии, соответствующей изображениям на рис. 5, приведены на рис. 6 (1, 2). Для первой гистограммы первый пик показывает, что число областей, которым соответствуют значения между 1 и 250 пикселями, равно 4. Вторая гистограмма по сравнению с первой показывает более однородное распределение. Изменение характера гистограмм можно использовать для выявления эффективности фототерапии.

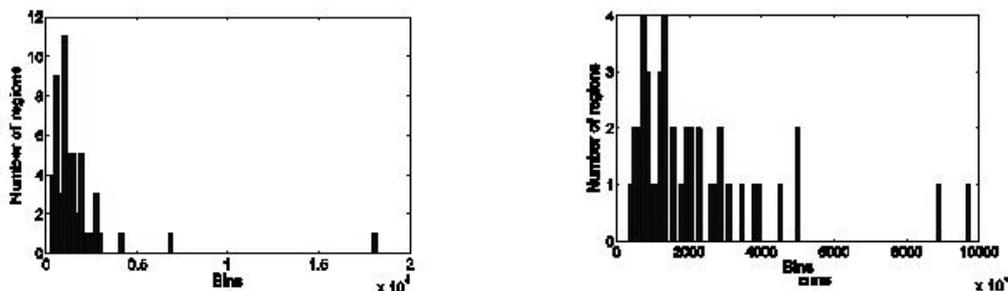
Использовалось также оценка фрактальной размерности, основанная на исследовании всего поля изображения. После терапии, когда уменьшается длина границы клетки и исчезают границы, фрактальная размерность становится меньше. Для изображений рис. 2 фрактальная размерность для 1 - 2.3940, 2 - 2.3868.



1)

2)

Рис. 5. Сегментированные изображения: 1) до и 2) после терапии. Исходные изображения на рис. 2.



1)

2)

Рис. 6. Гистограммы для характерных областей жировых клеток: 1) до и 2) после лазерной терапии. После терапии гистограмма становится более однородной.

Заключение

Изучение воздействия активированных светом красителей в биологических тканях требует оптимизации, с целью улучшения эффективности фотодинамической и фототермической терапии. Данный оптический метод может обеспечить минимально инвазивное разрушение региональных участков скоплений брюшной или подкожной жировой ткани, вызывая апоптоз или некроз клеток в пределах малого объема жировой ткани, тем самым сильно не нагружая защитную и выделительную системы организма. В частности, это имеет отношение к локализации оптического (лазерного) излучения и выбору плотности мощности, которая может быть существенно снижена в соответствии с селективным окрашиванием ткани или сочетанным применением липолитических агентов.

Предложен метод сегментации жировой ткани, отличающий поврежденные клетки и работающий в условиях малого изменения светового освещения. Оценка фрактальной размерности может быть использована вместе с предложенным методом сегментации.

Благодарности

Исследование проводилось в рамках гранта 224014PHOTONICS4LIFE-FP7-ICT-2007-2, Проектов Министерства образования и науки 2.1.1/4989 и 2.2.1.1/2950, а также специальной программы РФ "Научно-педагогические кадры инновационной России," госконтракт 02.740.11.0484.

Авторы благодарны доктору Jarno Mielikäinen из Университета Куопио, Куопио, Финляндия, за предоставление данных по фрактальной размерности. Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда международного экологического права и развития (Foundation for International Environmental Law and Development FIELD NIR). Фонд спонсируется программой "Ботния-Атлантика," проект Европейского фонда регионального развития.

Литература

1. Tuchin V.V., Yanina I.Yu., Simonenko G.V. // Progress in Biomedical Optics and Imaging, 2009, V. 10, No9, 71790C-1-11.
2. Prins J.B., Walker N.J., Winterford C.M., Cameron D.P. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1994, Vol.205, No1, pp.625—630.
3. Prins J.B., Walker N.J., Winterford C.M., Cameron D.P. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1994. V.201. No.2. pp.500—507
4. Игнатъева Н.Ю., Гроховская Т.Е., Лунин В.В. // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. №8. С. 1357-1364
5. Belikov A.V., Prikhodko C.V., Smolyanskaya O.A. // Proc. SPIE. 2003. V. 5066. pp.207-212.
6. Черкасова О.А., Симоненко Г.В., Тучин В.В. // Проблемы оптической физики. 2003. Т. 5. С. 32-38.
7. Черкасова О.А., Тучин В.В., Пономарёва Е.Г., Никитина В.Е. // Биофизика. 2007. Т. 52. Вып. 4. С. 687-692.
8. Bilyu R.O., Stoika R.S. // Cytometry A. 2003. V.56. pp.89-95.
9. Porras F., Lascurain R., Chávez R., et al. // Glycobiology. 2000. V.10. No5. pp.459-465.
10. Neira R., Arrollave J.A., Solarte E. et al. // 70th Annual Scientific meeting of the American Society of Plastic Surgery, Orlando FL. 2001.
11. Neira R., Arroyave J., Solarte E., et al. // the Bolivian Plastic Surgery meeting. Lima, Peru, 2001.
12. Neira R., Solarte E., Isaza C., et al. // Proc. SPIE. 2002. V. 4829. No2. pp.961-962.
13. Yanina I.Yu., Simonenko G.V., Tuchin V.V. // Proc. SPIE. 2008. Vol.6791. 6791R
14. Niesler C., Siddle K., Prins J.B., // Diabetes. 1998. V.47. pp.1365—1368
15. Loftus T.M., Kuhajda F.P., Lane M.D. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1998. V.95. No.24. p.14168-72.
16. Beucher S. // Proceedings of the Pfeifferkorn Conference on Signal and Image Processing in Microscopy and Microanalysis, Cambridge, UK, Scanning Microscopy International. 1992. Vol.6. pp.299—314.
17. Cloppet F., Boucher A. // Proceedings of the 19th International Conference on Pattern Recognition. 2008. pp.1-4.
18. Dufour A., Meas-Yedid V., Grassart A., Olivo-Marin J.C. // Proc. IEEE Pattern Recognition. 2008. ICPR 2008. 19th International Conference on 8-11 Dec. pp.1-4.
19. Russell C., Metaxas D., Restif C., Torr P. H. S. // Proc. IEEE Computer Vision, 2007. ICCV 2007. IEEE 11th International Conference on 14-21 Oct. 2007. pp.1-8.
20. Osher S., Fedkiw R. Level set methods and dynamic implicit surfaces. Springer-Verlag. 2002.
21. Osher S., Paragios N. Geometric level set methods in imaging, vision, and graphics. New York. Springer. 2006. P.3-20
22. Shang C., Daly C., McGrath J., Barker J. // Proc. IEEE Intern. Conf. on Image Processing 2000. V.1. pp.164-167.
23. Rizon M., Yazid H., Saad P., et al. // Am. J. Appl. Sci. 2005. Vol.2. No12. pp.1606-1609.
24. Генина Э.А., Башкатов А.Н., Кочубей В.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. №14. С. 63-67.

ВОЛНОВАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ОПТИКА

Спектральные характеристики одномерных фотонных кристаллов на основе структур кремний - жидкий кристалл

В.Ф. Названов, С.Е. Койнов

Проведено компьютерное моделирование спектров отражения одномерных фотонных кристаллов на основе структур кремний - жидкий кристалл при различных углах падения света на структуру. Показана динамика изменения спектров отражения фотонного кристалла при увеличении угла падения света на структуру. Проведено моделирование спектров отражения одномерных фотонных кристаллов на основе структур кремний- жидкий кристалл при наличии в структуре дефекта при различных углах падения света на структуру. Показана динамика изменения «дефектной» полосы пропускания с ростом угла падения света на структуру фотонного кристалла.

Введение

В последние десятилетия исследователей привлекают проблемы создания новых материалов для оптоэлектроники, в частности, фотонных кристаллов (photonic crystals) [1-4]. Это относительно новое направление современного материаловедения, связанное с созданием высокоэффективных светодиодов, лазеров, новых типов световых волноводов, оптических переключателей и фильтров с перспективой создания устройств цифровой вычислительной техники на основе фотоники.

Фотонный кристалл (ФК) — Структура (кристалл), со строго периодическим изменением диэлектрической проницаемости в 1, 2х, или 3х пространственных направлениях, (с периодом соизмеримым с длиной волны излучения), вследствие чего выделяют 1D,2D,3D ФК.

В работе [2] были проведены расчеты и эксперименты спектров отражения и фотонных запрещенных зон (ФЗЗ) для 1D ФК на основе периодической структуры кремний (Si) – жидкий кристалл (ЖК), полученной анизотропным травлением Si и заполнением щелей ЖК. Однако в данной работе не были приведены результаты расчета спектров отражения и ФЗЗ при различных углах падения света на структуру ФК.

В данной работе нами было проведено компьютерное моделирование спектров отражения и ФЗЗ данного типа ФК, при различных углах падения света на структуру.

Моделирование спектров отражения

Наша модель ФК состоит из 8 слоев Si и 7 слоев ЖК типа E7, данное число слоев позволит нам иметь «хорошую» сформированную ФЗЗ. При выборе большего числа слоев мы лишь значительно изменим спектры вне ФЗЗ, последняя останется практически без изменения. Будем считать, что при добавлении в структуру ЖК он будет принимать первоначально планарную ориентацию в ячейках ФК., это легко достигается технологически [1,2] вследствие чего для выбранной нами ТЕ поляризации падающего света, «эффективный» показатель преломления ЖК будет иметь значение $n_{LC} = 1.49$. [2] Показатель преломления кремния $n_{Si}=3,42$ [5], окружающей среды до и после ФК $n_f=n_L=1$. Толщины слоев кремния h_{Si} , и ЖК h_{LC} равны 1, и 2 мкм. соответственно. При таких характеристиках ФК мы вправе ожидать главную ФЗЗ в пределах длин волн 12-19 мкм. [6]. При моделировании был использован метод матрицы передач [7].

Результаты моделирования

На рис. 1, приведены результаты моделирования спектров отражения для данной структуры ФК при различных углах падения света на структуру.

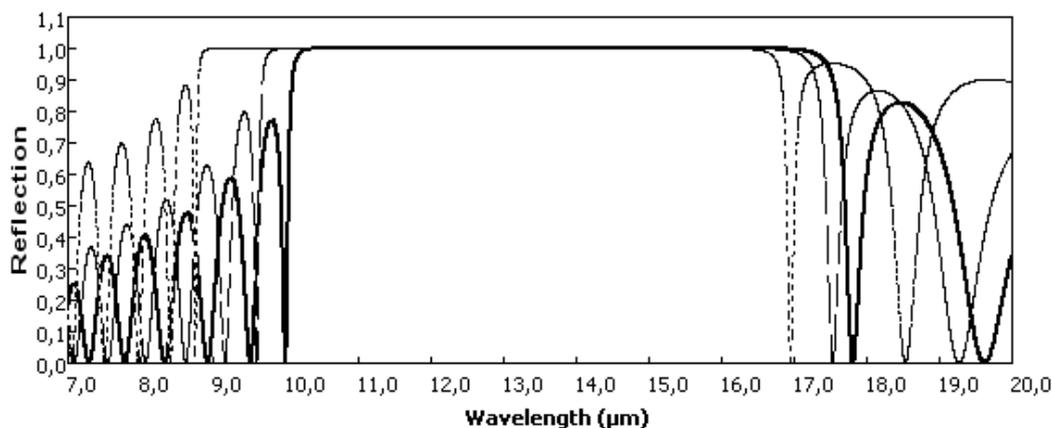


Рис. 1. Спектр отражения ФК при различных углах падения света: сплошная линия – 0° ; штриховая – 30° ; пунктирная – 60° .

Как можно видеть, при увеличении угла падения света на структуру ФК, фотонная запрещенная зона смещается в коротковолновую часть спектра и увеличивается в размерах, а также происходит увеличение отражения вне ФЗЗ.

На рис. 2., приведены спектры отражения 1D ФК на основе структуры Si-ЖК с одним дефектным слоем, при различных углах падения света на ФК. В нашем случае дефектный слой находился в 4 периоде и представлял собой увеличенный слой ЖК, размер которого составил 4 мкм.

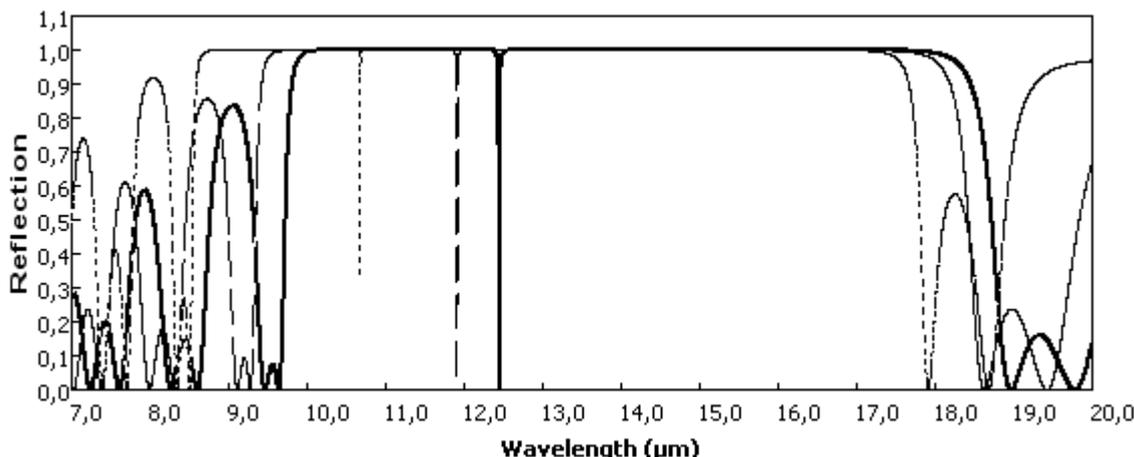


Рис. 2. Спектр отражения ФК с одним дефектным слоем, при различных углах падения света: сплошная линия – 0° ; штриховая – 30° ; пунктирная – 45° .

Как видно из рис. 2., введение дефекта способствовало появлению так называемой «дефектной» полосы пропускания в ФЗЗ, которая с увеличением угла падения света на структуру смещается в коротковолновую часть спектра. Также заметно уменьшение амплитуды «дефектной» полосы пропускания с увеличением угла падения света. Что хорошо согласуется с результатами работы [8], в которой были проведены расчеты ФЗЗ 1D ФК на основе периодической структуры $ZrO_2 - SiO_2$ и дефекта в виде слоя ЖК типа 5ЦБ.

При увеличении дефектного слоя ЖК с 4 до 6 мкм, и переориентации молекул ЖК в состояние с гомеотропной ориентацией (вследствие чего эффективный показатель преломления кремния для выбранной ТЕ поляризации падающего света будет иметь значение $n_{LC} = 1.69$) приведет к увеличению влияния дефекта, в нашем случае это проявилось в появлении уже двух «дефектных» полос пропускания в главной ФЗЗ, что можно увидеть на рис. 3.

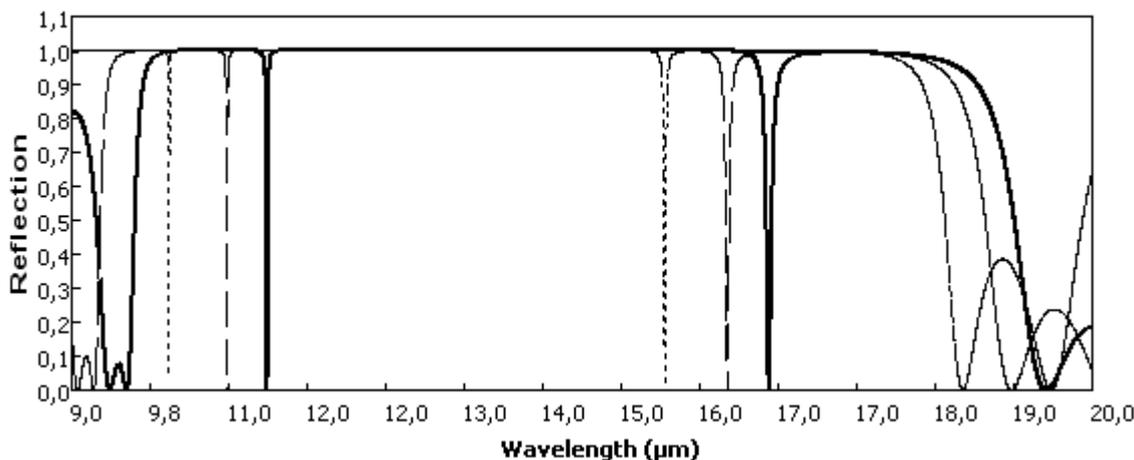


Рис. 3. Спектр отражения ФК с одним дефектным слоем, при различных углах падения света: сплошная линия – 0° ; штриховая – 30° ; пунктирная – 50° .

Из анализа рис. 3 можно сделать вывод, что, как и в случае с одной «дефектной» полосой пропускания, увеличение угла падения света на структуру ФК приводит к смещению обеих полос пропускания в коротковолновую часть спектра.

Во вторичной ФЗЗ влияние данного дефекта проявилось в появлении всего лишь одной «дефектной» полосы пропускания. Увеличение угла падения света на структуру ФК приводит к тем же

результатам, что и в главной ФЗЗ, что показано на рис. 4. Это позволяет сказать, что можно работать как в главной, так и во вторичной ФЗЗ.

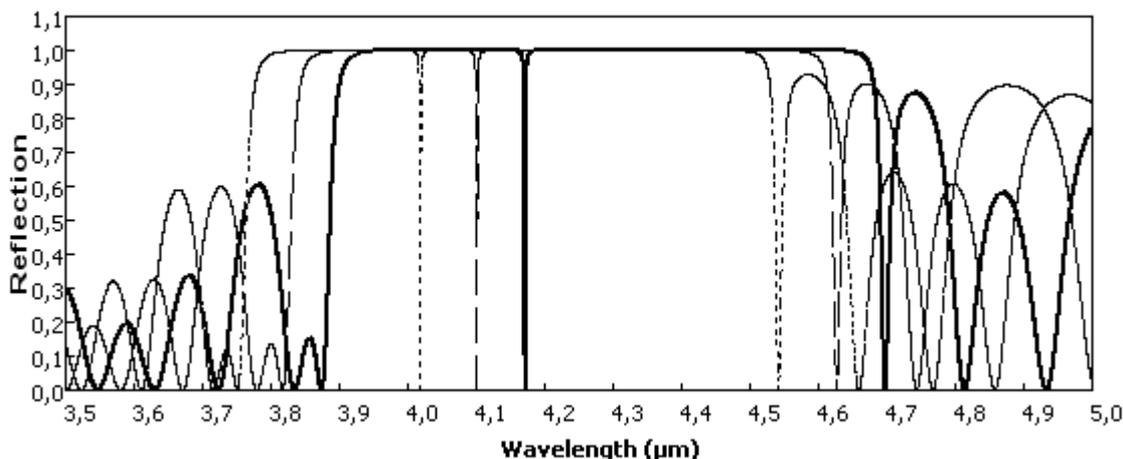


Рис. 4. Спектр отражения ФК с одним дефектным слоем, при различных углах падения света: сплошная линия – 0° ; штриховая – 20° ; пунктирная – 30° .

Заключение

Таким образом, в данной работе теоретически смоделированы спектры отражения 1D ФК на основе структуры Si-ЖК типа E7 в зависимости от угла падения света на структуру ФК. Показана динамика изменения положения спектров отражения и ФЗЗ при изменении угла падения света на ФК. Также было проведено моделирование спектров отражения 1D ФК на основе структуры Si-ЖК типа E7 при наличии дефекта в структуре в виде увеличенной толщины слоя ЖК, от угла падения света на структуру ФК. Продемонстрирована динамика положения «дефектных» полос пропускания данного типа ФК, от угла падения света на структуру, как в главной, так и во вторичной ФЗЗ.

Литература

1. Шабанов В. Ф., Ветров С. Я., Шабанов А. В. «Оптика реальных фотонных кристаллов»// Новосибирск: «СО РАН», 2005. 209 с.
2. Толмачев В.А. // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 99. №5. С. 791-801.
3. Толмачев В.А., Астрова Е.В., Ременюк А.Д. и др. //Известия РАН серия Физическая. 2005. Т. 69. №8. С. 1108-1110.
4. Толмачев В.А., Границына Л.С., Власова Е.Н., и др. // Физика и техника полупроводников, 2002.
5. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. «Оптические материалы для инфракрасной техники»// Москва «Академия наук СССР», 1965. 335 с.
6. Ярив А., Юх П. «Оптические волны в кристаллах»// Москва «Мир», 1987. 616 с.
7. М. Борн, Э. Вольф «Основы оптики» // Москва: «Наука», 1973. 720 с.
8. Архипкин В.Г., Гуняков В.А., Мысливец С.А. и др. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. Вып. 2. С. 447-459.

Эффекты, подобные квантовой телепортации и superluminality при распространении оптических импульсов в среде с комбинированной нелинейностью

В. А. Трофимов, О.В. Матусевич, Т.М. Лысак

В данной работе рассматривается взаимодействие двух фемтосекундных импульсов, распространяющихся с различающимися групповыми скоростями в среде с комбинированной нелинейностью. Показано, что могут формироваться субимпульсы на основной и удвоенной частоте, которые распространяются солитоноподобно со скоростями большими и меньшими, чем скорость света в линейной среде. Воздействие, вносимое в некотором сечении в один из цветных субимпульсов, оказывает воздействие на удаленный во времени другой субимпульс. Причина ускорения субимпульса обусловлена наведенными периодическими решетками вследствие перекачки энергии из одной волны в другую.

Обнаруженные эффекты могут быть использованы для задач кодирования информации.

Введение

Двухчастотное взаимодействие оптических импульсов, и, в частности, удвоение частоты, широко исследуется в литературе на протяжении многих лет (см. например [1-17]). Причиной этого заключается как в разнообразных его практических приложениях, так и в возможности с помощью двухчастотного взаимодействия формировать пространственно-временные структуры, например солитоны, которые были

предсказан в [7]. Для практики, очевидно, наиболее интересна проблема эффективного преобразования энергии во вторую гармонику (ВГ). Тем не менее, в настоящей работе основное внимание уделяется другому вопросу: динамике взаимодействия импульсов основной частоты и ВГ, распространяющихся при наличии групповой расстройки, но в условиях фазового синхронизма и слабого влияния кубичной нелинейности. На основе компьютерного моделирования обнаружен режим формирования субимпульсов солитонной формы, часть из которых из-за двухчастотного взаимодействия и влияния кубичной нелинейности могут существенно ускоряться. Таким образом, имеет место эффект “superluminality”, аналогичный эффекту, описанному в [18-22] для других механизмов нелинейного взаимодействия.

Важно подчеркнуть, что в рассматриваемом случае имеется принципиальное отличие от вышеупомянутых работ: каждому более быстро движущемуся (по сравнению со случаем распространения импульса в линейной среде) импульсу соответствует импульс, скорость которого во столько же раз меньше скорости линейного распространения. При этом существует возможность изменять эти скорости. Так, внесение возмущения в один из этих (быстрый или медленный) субимпульсов приводит к изменению скорости распространения их обоих. Данный эффект может быть использован для задач кодирования и передачи информации, и он аналогичен эффекту квантовой телепортации, так как изменение характеристик двух импульсов происходит в одном и том же сечении среды.

Постановка задачи и инварианты уравнения

Процесс взаимодействия двух волн при генерации второй гармоники (ГВГ) фемтосекундного импульса в среде с квадратичным и кубичным нелинейным откликом и в предположении, что дифракционная длина значительно превосходит длину нелинейной среды, может быть описан системой НУШ, имеющей следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_1}{\partial z} + iD_1 \frac{\partial^2 A_1}{\partial t^2} + i\gamma A_1^* A_2 e^{-i\Delta kz} + i\alpha A_1 (|A_1|^2 + |A_2|^2) &= 0, & -\frac{L_t}{2} < t < \frac{L_t}{2}, & 0 < z \leq L_z, \\ \frac{\partial A_2}{\partial z} + \nu \frac{\partial A_2}{\partial t} + iD_2 \frac{\partial^2 A_2}{\partial t^2} + i\gamma A_1^2 e^{i\Delta kz} + i2\alpha A_2 (|A_1|^2 + |A_2|^2) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

при анализе взаимодействия линейно поляризованного светового излучения. Здесь A_1 , A_2 – комплексные амплитуды гармоник на основной и удвоенной частотах соответственно, нормированные на корень из максимальной интенсивности светового импульса $A_{0m} = \sqrt{I_0}$ основной волны. t – нормированное на длительность τ одного из импульсов время в сопровождающей импульс основной волны системе координат, L_t – безразмерное время, в течение которого анализируется рассматриваемый процесс, z – нормированная на дисперсионную длину импульса основной волны продольная координата, L_z – безразмерная длина нелинейной среды, вдоль которой распространяется оптическое излучение. D_1 , D_2 – коэффициенты, характеризующие дисперсию групповых скоростей, α – коэффициент, характеризующий кубичную нелинейность процесса распространения волн. γ – коэффициент нелинейной связи взаимодействующих волн, благодаря квадратичной нелинейности, $\Delta k = k_2 - 2k_1$ – безразмерная расстройка их волновых чисел, а ν – безразмерный параметр, характеризующий расстройку их групповых скоростей.

На входе в нелинейную среду задаются начальные распределения импульсов основной частоты и ВГ:

$$A_1(t, z = 0) = A_{10}(t), \quad A_2(t, z = 0) = A_{20}(t), \quad -\frac{L_t}{2} \leq t \leq \frac{L_t}{2}. \quad (2)$$

Граничные условия для уравнений (1) имеют вид:

$$A_1 \Big|_{t=-\frac{L_t}{2}, \frac{L_t}{2}} = 0, \quad A_2 \Big|_{t=-\frac{L_t}{2}, \frac{L_t}{2}} = 0. \quad (3)$$

Уравнения (1) обладают рядом инвариантов (законов сохранения), значения которых необходимо контролировать при компьютерном моделировании:

$$\begin{aligned} E &= \int_{-L_t/2}^{L_t/2} (|A_1|^2 + |A_2|^2) dt, \quad I_2 = \int_{-L_t/2}^{L_t/2} \left(2A_1 \frac{\partial A_1^*}{\partial t} + A_2 \frac{\partial A_2^*}{\partial t} \right) dt, \\ H &= \int_{-L_t/2}^{L_t/2} \left[-2D_1 \left| \frac{\partial A_1}{\partial t} \right|^2 - D_2 \left| \frac{\partial A_2}{\partial t} \right|^2 - \nu \left(A_2 \frac{\partial A_2^*}{\partial t} \right) + \gamma (A_2 A_1^{*2} e^{-i\Delta kz} + A_2^* A_1^2 e^{i\Delta kz}) \right] dt - \end{aligned} \quad (4)$$

$$- \int_{-L_t/2}^{L_t/2} \left[\Delta k (2|A_1|^2 + |A_2|^2) + \alpha (|A_1|^4 + |A_2|^4 + 2|A_1|^2 |A_2|^2) \right] dt. \quad (5)$$

Нами применялись консервативные разностные схемы, сохраняющие разностные аналоги этих инвариантов на сетке [23].

Следует подчеркнуть, что при записи уравнений (1) пренебрегалось влиянием решетками диэлектрической проницаемости на некоторых частотах. Поэтому коэффициенты перед интенсивностями в (1) равны. Заметим, что в настоящее время имеется технология управления как дисперсией групповых скоростей, так и другими характеристиками нелинейного отклика среды (см. например [23]).

Результаты компьютерного моделирования

Компьютерное моделирование проводилось для импульсов, имеющих на входе в нелинейную среду следующее распределение комплексных амплитуд:

$$A_{10}(t) = e^{-[(t-t_{10})/\tau]^2}, \quad A_{20}(t) = e^{-[(t-t_{20})/\tau]^2}. \quad (6)$$

Центры импульсов t_{10} , t_{20} задавались соответственно 2.5 и -2.5 безразмерных единиц. Импульсы взаимодействуют в условиях фазового синхронизма ($\Delta k = 0$) при небольшой расстройке групповых скоростей, для которых безразмерный параметр ν равен 0.05. Предполагаем, что имеет место случай аномальной дисперсии для обеих волн и пренебрежем различием в дисперсиях их групповых скоростей. Поэтому ниже для определенности безразмерные коэффициенты D_1 , D_2 равны 0.1. В настоящее время имеется возможность существенно расширить область аномальной дисперсии за счет использования фотонных структур [24]. Нами также фиксировалось значение безразмерного коэффициента, характеризующего кубичную нелинейность ($\alpha = 1$) и рассматривалось три значения коэффициента квадратичной нелинейности $\gamma = 2, 4, 6$ с целью выяснения влияния их соотношения на распространение волн.

Следует подчеркнуть, что для рассмотренных значений параметров имеют место два режима распространения волн, которые реализуются при $\gamma = 2, 4$ и 6. На рис.1 для этих значений результаты компьютерного моделирования представлены на плоскости (z,t) . Как видно, сценарии взаимодействия импульсов существенно зависят от величины квадратичной нелинейности при неизменных значениях остальных параметров. Тем не менее, для них можно сделать несколько общих заключений. Во-первых, для любого из рассматриваемых значений γ взаимодействие импульсов начинается с преобразования энергии импульса основной частоты в энергию ВГ. Это видно на рис.1а,б в момента времени $t = 2.5$ периодически образуется субимпульс удвоенной частоты (см. также рис.2а-в). Далее, в процессе распространения оптического излучения на основной и удвоенной частоте формируется несколько субимпульсов, которые образуют локализованные во времени структуры: происходит захват субимпульсом основной частоты соответствующего субимпульса ВГ. Затем они распространяются, не распадаясь.

Во-вторых, в процессе распространения от импульсов основной и удвоенной частоты отделяются субимпульсы, содержащие малую часть энергии исходной волны. Их число увеличивается с ростом коэффициента квадратичной нелинейности (рис.1), что приводит к сложному характеру взаимодействия вблизи входного сечения среды. Однако, после ухода субимпульсов, содержащих основную часть энергии, друг от друга, их воздействие на процесс генерации новых слабоинтенсивных субимпульсов снижается, и новых не образуется.

В-третьих, на определенном участке в начале нелинейной среды отсутствует субимпульс основной частоты в окрестности момента времени $t = -2.5$. Перекачка энергии из волны ВГ в волну основной частоты начинается только тогда, когда небольшая часть импульса первой гармоники достигает импульс ВГ вследствие различий в групповых скоростях и из-за дисперсии второго порядка (рис.1). При этом, чем больше значение квадратичной нелинейности, тем меньше длина этого участка среды. Очевидно, что влияние возмущений на процесс перекачки энергии ВГ в энергию основной частоты в рассматриваемом случае не анализируется.

Для иллюстрации описанного механизма перекачки энергии ВГ проводились компьютерные эксперименты для различных случаев начальных условий. В первом из них, на вход в среду подавалась только волна удвоенной частоты, имеющая вид гауссова импульса (см. (6), $A_{10}(t) \equiv 0$). Тогда при распространении импульса ВГ без его возмущения перекачка энергии в волну основной частоты полностью отсутствует. Следовательно, ее отсутствие в момент времени $t = -2.5$ (рис.1) обусловлено именно отсутствием волны первой гармоники (отсутствием возмущения) в этот момент времени вблизи

входного сечения среды. Когда волна основной частоты из-за расплывания волнового пакета появляется в момент времени $t = -2.5$, то инициируется процесс перекачки энергии из ВГ в первую.

Сокращение трассы распространения, на которой начинается перекачка энергии ВГ вблизи момента времени $t = -2.5$, с ростом квадратичной нелинейности обусловлено тем, что при постоянном значении коэффициента кубической нелинейности компрессия импульса из-за ее действия становится слабее и, следовательно, тем скорее импульс “расплывется” из-за дисперсии групповых скоростей. Этот вывод также подтверждается и следующим экспериментом, в котором на вход в нелинейную среду подается только волна основной частоты (см. (6), $A_{20}(t) \equiv 0$). Тогда в процессе распространения сразу же начинает происходить перекачка энергии из основной волны во ВГ. Это приводит к образованию локализованных структур вблизи входного сечения среды, внутри которых имеет место обмен энергией между волнами первой и ВГ.

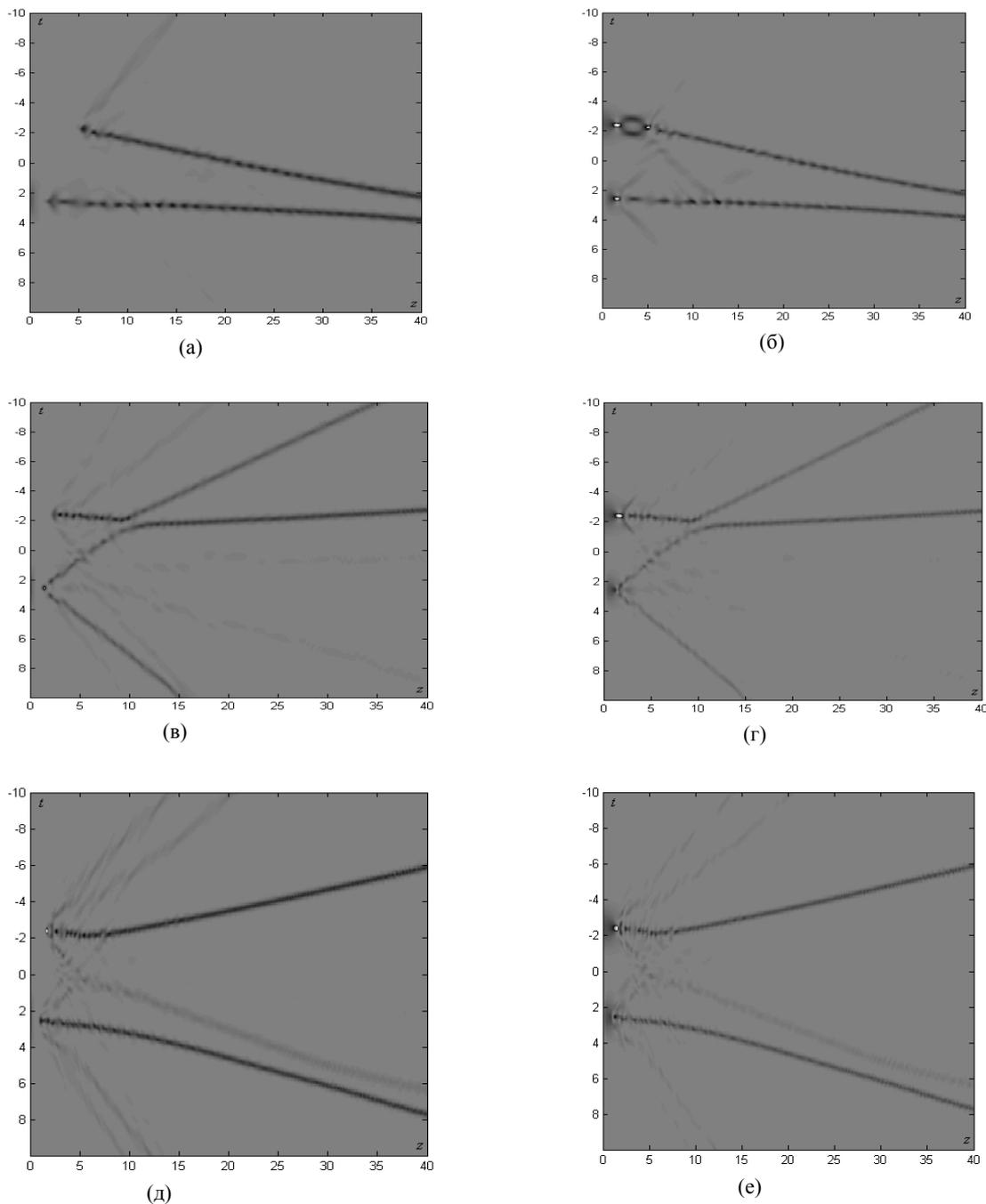


Рис.1. Эволюция импульсов первой (а, в, д) и второй (б, г, е) гармоник среде с комбинированной нелинейностью для различных коэффициентов квадратичной нелинейности: $\gamma = 2$ (а, б); 4 (в, г); 6 (д, е).

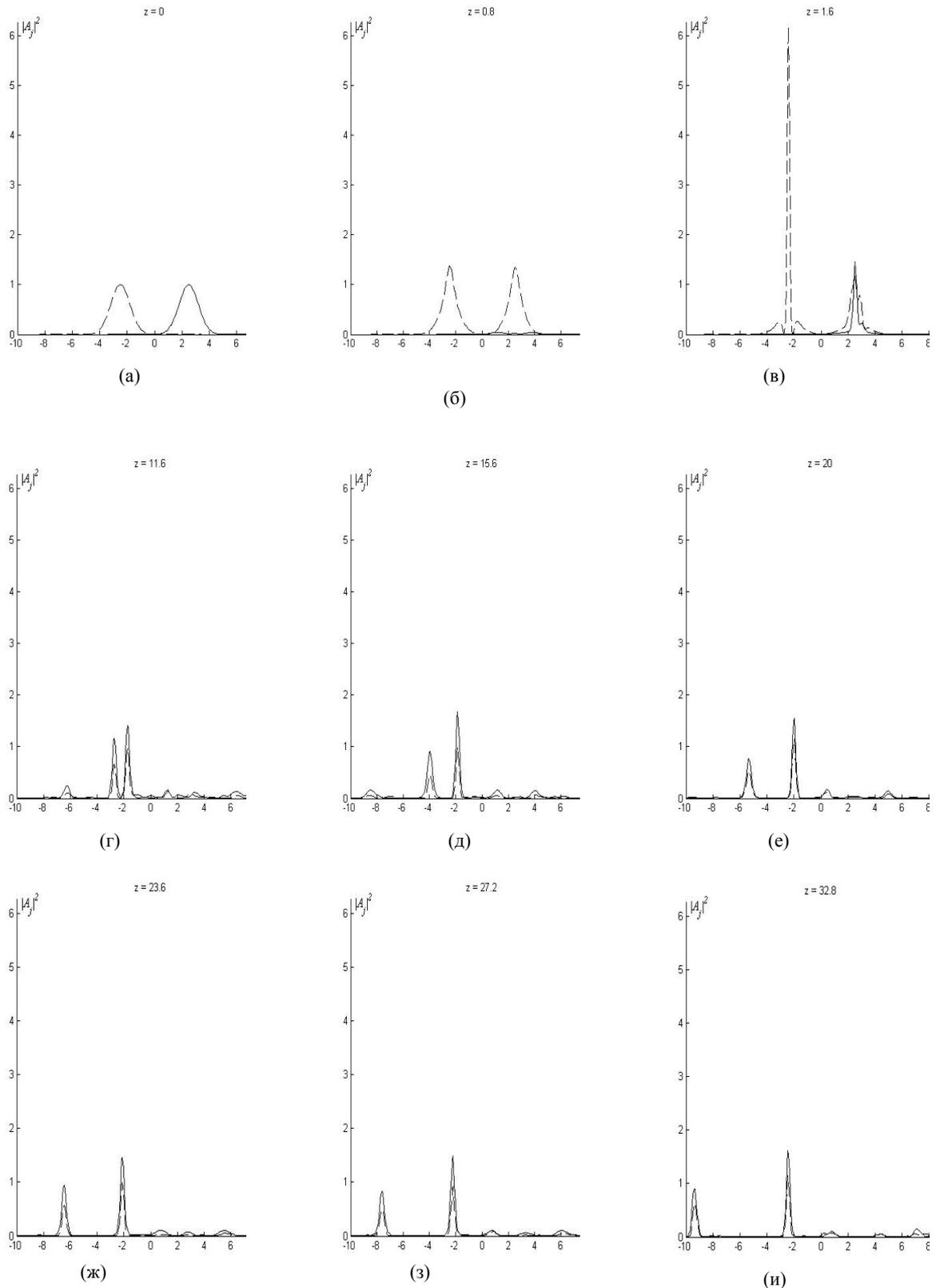


Рис. 2. Форма импульсов первой (сплошная линия) и второй (пунктир) гармоник в сечениях среды $z = 0$ (а), 0.8 (б), 1.6 (в), 11.6 (г), 15.6 (д), 20 (е), 23.6 (ж), 27.2 (з), 32.8 (и) в случае $\gamma = 4$.

Наконец, важно подчеркнуть, что для каждого из рассмотренных сценариев после формирования субимпульса основной частоты в момент времени $t = -2.5$ осцилляции длительности образовавшихся субимпульсов как на основной так и на удвоенной частотах практически прекращаются. При этом длительность сформированных локализованных структур во времени практически не изменяется в процессе распространения. Это говорит о том, что волны начинают распространяться в солитоноподобном режиме. Тем не менее, данные режимы не являются солитонами в общепринятом

смысле, т.к. в определенных пределах происходят осцилляции их амплитуды и длительности. Однако исследуемое взаимодействие приводит к частичной реализации солитонных режимов на определенной трассе распространения, достигающей, по крайней мере, нескольких десятков длин самовоздействия волн. Очевидно, что такие режимы важны для практики.

Несмотря на общие черты, при взаимодействии импульсов имеют место и существенные различия при изменении γ . Рис.1 позволяет сделать следующий вывод. Коэффициент квадратичной нелинейности позволяет управлять скоростью движения (углом наклона на плоскости (z,t)) локализованных структур. Так, на рис.1а, б после образования локализованных структур, в которых сосредоточена основная часть энергии импульсов, они начинают замедляться. При этом на основной частоте появляется субимпульс, который существенно ускоряется (рис.1а), и это сопровождается образованием медленных субимпульсов на ВГ (рис.1б).

Иная закономерность имеет место на рис.1в,г для $\gamma = 4$. Здесь формируются две солитоноподобные структуры, содержащие основную часть энергии оптического излучения, которые после их взаимодействия при $z \approx 10$ начинают ускоряться. До этой трассы имеет место ускорение другого субимпульса, который после столкновения с субимпульсом, сформированным в момент времени $t = -2.5$, теряет свою скорость и передает ему часть своего импульса движения. Об этом свидетельствует смещение энергетических центров двух субимпульсов в отрицательную область по поперечной координате. Динамику формирования субимпульсов и их распространение иллюстрирует также рис.2. Сначала в сечении $z = 0.8$ происходит практически полная перекачка энергии основной волны в энергию ВГ (рис.2б). Затем в сечении $z = 16$ формируется высокоинтенсивный импульс ВГ, а также начинает формироваться еще одна солитоноподобная структура. Из высокоинтенсивного импульса образуются как связанный солитон, так и несколько низкоинтенсивных «цветных» структур, из которых затем появляются солитоноподобные субимпульсы (рис.2г). На рисунке виден быстро (медленно) движущийся субимпульс, удаляющийся от основной части импульса. После него также движется субимпульс, который, в свою очередь, удаляется от соседнего интенсивного субимпульса. При этом два «цветных» субимпульса распространяются практически без изменения своей формы.

При дальнейшем увеличении влияния квадратичной нелинейности ($\gamma = 6$) в результате отталкивания образовавшихся локализованных структур, одна из них начинает замедляться, в то время как другая ускоряется. Следовательно, здесь также происходит обмен импульсом движения этих структур. Временной интервал между образовавшимися локализованными структурами увеличивается с ростом продольной координаты.

Образующиеся в обоих случаях «опережающие» субимпульсы движутся быстрее фронтов оптического импульса при его распространении в линейной среде. Это утверждение иллюстрирует рис.3. На нем видно, что часть энергии волны основной частоты выходит из нелинейной среды раньше, чем из линейной вследствие дисперсии групповой скорости. Другая же часть импульса существенно замедляется. Следовательно, появляется возможность движения отдельных субимпульсов со скоростью выше скорости света в линейной среде.

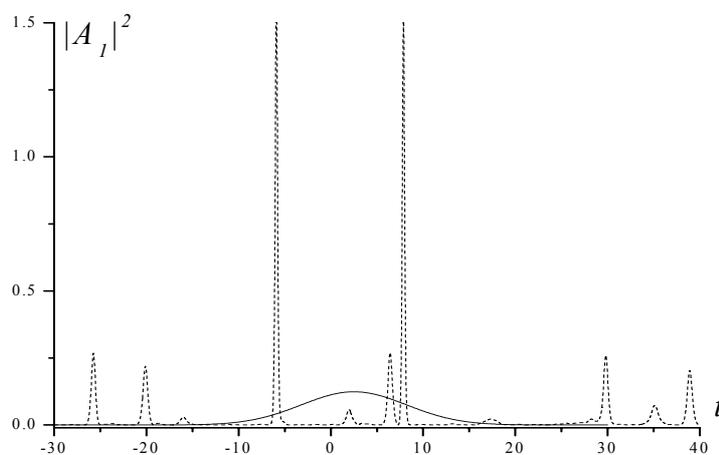


Рис. 3. Форма импульса волны основной частоты в сечении $z = 40$ при ее распространении в линейной (сплошная линия) и нелинейной среде с $\gamma = 6$ (пунктир).

Как отмечалось выше, варьируя величину квадратичной нелинейности можно изменять скорость распространения формирующихся субимпульсов. При этом, как хорошо известно, коэффициент квадратичной нелинейности определяет период пространственной перекачки световой энергии взаимодействующих волн и, следовательно, период колебаний их пиковой интенсивности и длительностей. Именно реализация периодического процесса генерации, приводящая к появлению модуляции среды, определяет ускорение и замедление образующихся субимпульсов. Для того чтобы подтвердить это утверждение, было проведено компьютерное моделирование распространения волн при реализации дополнительных колебаний пиковой интенсивности импульсов за счет внесения возмущения в амплитуду одной из локализованных структур или за счет внесения неоднородности в среду распространения на некотором отрезке среде. Для определенности, расчеты проводились для взаимодействия волн, изображенного на рис.1д,е, который соответствует наиболее сильному ускорению субимпульсов. При этом сравнивалось время прихода солитонных импульсов с соответствующим значением для невозмущенного случая. Результаты расчетов приведены в Табл.1 при внесении возмущения в амплитуду порядка 50% по следующему закону:

$$\tilde{A}_j = A_j(1 + \delta A_j \sin t), \quad |t - t_c| \leq \delta_t, \quad j = 1, 2.$$

в один из этих образовавшихся субимпульсов в различных сечениях среды ($z = 5, 10, 15$). Здесь t_c – центр возмущаемого субимпульса в данном сечении, δ_t – его ширина.

Из проведенных компьютерных экспериментов можно сделать несколько важных выводов. Во-первых, число субимпульсов не изменяется независимо от того, в каком сечении среды вносилось возмущение. Во-вторых, возмущение субимпульса приводит к осцилляции только его интенсивности при его дальнейшем распространении. Осцилляции пиковых интенсивностей других субимпульсов отсутствуют. Тем не менее, важно подчеркнуть, что существенное влияние на распространение импульсов оказывает сечение среды, в котором оно вносилось. Из Табл.1 видно, что чем раньше по продольной координате вносится возмущение в медленный субимпульс, тем больше скорость движения у быстрого субимпульса. Так, если возмущение вносится в сечении $z = 5$, то импульс выходит из среды в момент времени $t = -8.5$, а соответствующее значение времени в случае $z = 10$ равно -7 . Если же внести возмущение в запаздывающий субимпульс в сечении $z = 15$, то он появляется на выходе из среды в момент времени $t = -6$, что практически не отличается от времени прихода невозмущенного импульса.

Таблица 1. Влияние внесения в различных сечениях среды 50% возмущения в «запаздывающий» субимпульс основной и удвоенной частоты на время прихода импульсов в сечении $z = 40$ при фазовом синхронизме ($\Delta k = 0$) и $D_1 = D_2 = 0.1$, $\alpha = 1, \gamma = 6, \nu = 0.05$.

	Внесение возмущения в амплитуду «запаздывающего» субимпульса в различных сечениях			Отсутствие возмущения
	$z = 5$	$z = 10$	$z = 15$	
Время прихода «опережающего» субимпульса	-8.5	-7	-6	-6
Время прихода «центрального» субимпульса	0	5.8	6	6.2
Время прихода «запаздывающего» субимпульса	6	7.5	8	7.5

Из Табл.1 также следует, что внесение возмущения в сечении среды $z = 5$ может приводить также к большому ускорению центрального субимпульса по сравнению с невозмущенным случаем. Таким образом, имеется возможность управления движением другого субимпульса, расположенного во времени достаточно далеко от субимпульса, в который вносится возмущение. Подчеркнем, что разность времен прихода обсуждаемых субимпульсов в различных сечениях среды сохраняется.

Противоположного поведения распространяющихся субимпульсов можно добиться, внося возмущения в быстрый субимпульс (Табл.2). Это приводит к запаздыванию прихода сформированных субимпульсов по сравнению с невозмущенным случаем. Влияние возмущения наиболее сильно проявляется в случае его внесения в сечении $z = 5$. Важно подчеркнуть, что независимо от того, в какую структуру вносились возмущения, их влиянию подвержены все локализованные структуры, т.е. изменялась скорость распространения как самой возмущенной структуры, так и других локализованных структур, в которые возмущения не вносились. Здесь имеет место ситуация, аналогичная квантовой механике для двух фотонов, когерентно испущенных одним источником.

Для дополнительного доказательства того, что причина изменения скорости движения обусловлена наведением оптических решеток в среде, рассмотрим случай неоднородной зависимости нелинейностей среды от продольной координаты. В компьютерных экспериментах этот участок среды находился между 10 и 25 безразмерными единицами. При этом коэффициенты при квадратичной и кубической нелинейностях изменялись по закону:

$$\gamma = \gamma_0(1 + \delta_\gamma \sin z), \quad \alpha = \alpha_0(1 + \delta_\alpha \sin z). \quad (7)$$

Таблица 2. Влияние внесения в различных сечениях среды 50% возмущения в «опережающий» субимпульс основной и удвоенной частоты на время прихода импульсов в сечении $z = 40$ при фазовом синхронизме ($\Delta k = 0$) и $D_1 = D_2 = 0.1$, $\alpha = 1$, $\gamma = 6$, $\nu = 0.05$.

	Внесение возмущения в амплитуду «опережающего» субимпульса в различных сечениях			Отсутствие возмущения
	$z = 5$	$z = 10$	$z = 15$	
Время прихода «опережающего» субимпульса	-1	-5	-6.2	-6
Время прихода «центрального» субимпульса	7	6.8	6.5	6.2
Время прихода «запаздывающего» субимпульса	9	8	8	7.5

Сравнение эволюции импульсов в невозмущенной среде и в среде с возмущением $\delta_\gamma = \delta_\alpha = 0.5$ ее коэффициентов нелинейности приведены на рис.4. Как из него следует, внесение неоднородности в нелинейную среду приводит к осцилляциям интенсивностей и длительностей субимпульсов в локализованных структурах. Наличие периодических изменений свойств среды также влияет на время прихода сформировавшихся субимпульсов в сечение $z = 40$. В данном случае скорости всех образовавшихся локализованных во времени структур увеличиваются. Следовательно, скорость движения субимпульсов обусловлена именно модуляцией оптических свойств среды.

Выводы

В настоящей работе показано, что в среде с комбинированной нелинейностью формируются быстро (медленно) распространяющиеся субимпульсы, которые могут существенно опережать (или запаздывать) приход импульса в заданное сечение линейной среды. Возмущение, внесенное в один из субимпульсов, также оказывает воздействие на другой субимпульс. На наш взгляд, в рассматриваемой проблеме существует ситуация, аналогичная реализуемой в квантовой механике, когда два фотона, испущенные вместе из одного источника ощущают воздействие, имевшее место на один из них. Это может быть использовано в задачах передачи и кодирования информации.

Скорость распространения субимпульсов определяется частотой самомодуляции параметров нелинейной среды. Регулярные субимпульсы представляют собой солитоны. Важно подчеркнуть, что при отсутствии самовоздействия волн за счет керровской нелинейности в условиях фазового синхронизма ускорение (замедление) субимпульсов также имеет место. Однако солитоноподобные импульсы не образуются, и нельзя выделить субимпульсы с энергией, существенно превосходящей энергию других субимпульсов.

Ускорение субимпульсов в трехмерном случае наблюдалось также в [25], где рассматривался несколько иной нелинейный отклик среды. Это подтверждает универсальность, анализируемого выше явления.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант N 09-07-00372-а).

Литература

1. Ахманов С. А., Выслоух В. А., Чиркин А. С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука. 1988.
2. Шен И. Р. Принципы нелинейной оптики. / Пер. с англ. М.: Наука. 1989.
3. Агравал Г. Нелинейная волоконная оптика. / Пер. с англ. М.: Мир. 1996.
4. Сухоруков А. П. Нелинейные волновые взаимодействия в оптике и радиофизике. М.: Наука. 1988.
5. Кившарь Ю. С., Агравал Г. П. Оптические солитоны. От световодов к фотонным кристаллам. / Пер. с англ. М.: Физматлит. 2005.
6. Ахмедиев Н. Н., Анкевич А. Солитоны. Нелинейные импульсы и пучки. / Пер. с англ. М.: Физматлит. 2003.
7. Карамзин Ю. Н., Сухоруков А. П. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20. N 11. С. 734-739.
8. Brull L., Lange H. // Math. Meth. in the Appl. Sci. 1986. V. 8. N 4. P. 559-575.
9. Malomed B. A. Soliton management in periodic systems. // New York: Springer. 2006.

10. Berge L., Mezentsev V. K., Rasmussen J. J. et al. // Opt. Lett. 2000. V. 25. N 14. P. 1037-1039.
11. Бабушкин И. В., Лойко Н. А., Розанов Н. Н. // Опт. и спектр. 2007. Т. 102. N 2. С. 285-291.
12. Schiek R., Baek Y., Stegeman G. et al. // Optical and Quantum Electronics. 1998. V. 30. N 7-10. P. 861-879.
13. Driben R., Oz Y., Malomed B. A. et al. // Phys. Rev. E. 2007. V. 75. P. 026612.
14. Buryak A. V., Di Trapani P. D., Skryabin D. V. et al. // Phys. Rep. 2002. V. 370. N 2. P. 63-235.
15. Malomed B. A., Mihalache D., Wise F., Torner L. Spatiotemporal optical solitons. // J. Opt. B. 2005. V. 7. N 5. P. 53-72.
16. Ashihara S., Nishina J., Shimura T. et al. // JOSA B. 2002. V. 19. N 10. P. 2505-2510.
17. Lysak T. M. and Trofimov V. A. // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 106. N 6. P. 937-949.
18. Liberati S., Sonogo S., Visser M. // Annals of Physics. 2002. V. 298. N 1. P.167-185.
19. Hache' A., Poirier L. // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. N 3. P.036608-1:6.
20. Shore G. M. // Nuclear Physics B. 2007. V. 778. N 3. P. 219-258.
21. Nimtz G. // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. 2003. V. 9. N 1. P. 79-85.
22. Nimtz G. // Progress in Quantum Electronics. 2003. V. 27. N 6. P. 417- 450.
23. Карамзин Ю.Н., Сухоруков А.П., Трофимов В.А. Математическое моделирование в нелинейной оптике. М.: Изд-во московского университета. 1989.
24. Lim H., Ilday F. O., Wise F. W. // Optics Express. 2002. V. 10. N 25. P. 1497-1502.
25. Lysak T. M. and Trofimov V. A. // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 106. N 6, P. 937-949.

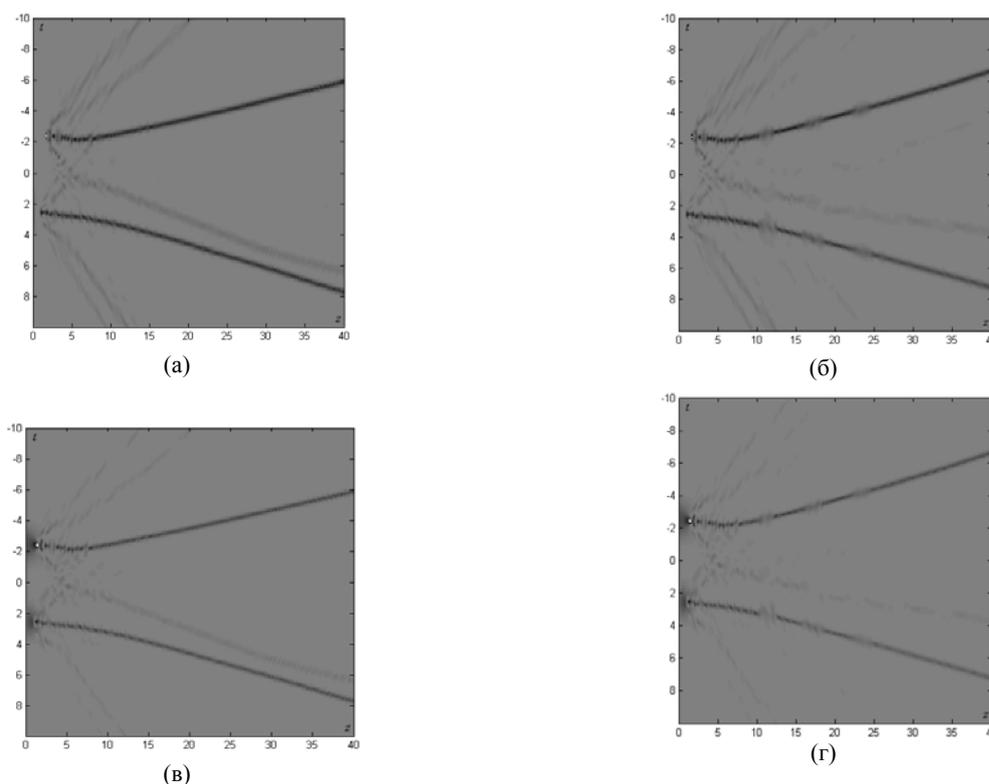


Рис. 4. Эволюция импульсов первой (а, б) и второй (в, г) гармоник в невозмущенной среде с комбинированной нелинейностью (а, в) и при внесении возмущения $\delta_\gamma = \delta_\alpha = 0.5$ в коэффициенты квадратичной и кубичной нелинейности в виде (7) (б, г) для $\gamma = 6$.

Модификация плазмонапыленных гидроксипатитовых покрытий лазерным излучением

В.А. Папшев, В.Н. Лясников, Е.Л. Сурменко, В.И. Кочубей, В.В. Галушка, А.М. Захаревич, А.С. Красников

Процесс плазменного напыления, как метод формирования биоактивного покрытия на дентальных имплантатах, приводит к нежелательным изменениям фазового состава и снижению кристалличности в самом покрытии. С целью улучшения его биологических свойств в работе рассматривается использование лазерного ИК-излучения, как способа модификации плазмонапыленных биокерамических покрытий.

Введение

Применение методов лазерной обработки для модификации структурно-фазового состояния и свойств материалов является одним из актуальных направлений в развитии технологий высокоэнергетической поверхностной обработки материалов [1-3]. В настоящее время прогресс в

области дентальной имплантологии во многом обусловлен применением новых биокomпозиционных материалов с улучшенными характеристиками биосовместимости и механической прочности. Ярким тому примером является дентальный имплантат с биопокрытием на основе трикальцийфосфата (*TCP*), гидроксиапатита (*HA*) и т.д. Основа такого имплантата выполняется из биоинертного и механически прочного металла (*Ti*, *Zr*, *Ta*). На его поверхность методом электроплазменного напыления наносится биокomпозиция, состоящая из нескольких слоев: титан, биоактивный материал. Электроплазменное напыление позволяет получать наноструктурированные покрытия с заданными характеристиками пористости и шероховатости, но при этом приводит к нежелательным изменениям структурно-фазового состава, в частности, аморфизации и разложения *HA* [4]. В данной работе рассматривается влияние лазерного ИК-излучения на структуру покрытия с созданием направленных структурно-фазовых превращений.

Структура плазмонапыленного покрытия

Процесс формирования плазмонапыленного (п/н) порошкового покрытия является многофакторным. Напыленное покрытие обладает значительной анизотропией физико-механических свойств [5,6]. В основном морфология такой поверхности характеризуется растекшимися после столкновения с подложкой частицами различных размеров, частицами сохранившей шаровидной формы, разнovidными порами и трещинами. Частицы шаровидной формы размерами в пределах, 10 мкм являются результатом термоударного дробления в струе плазмы частиц напыляемого порошка (рис. 1). Трещинообразование связано с повышением внутренних напряжений в покрытии в результате быстрого 10^{-3} с охлаждения. Такое покрытие так же имеет значительный коэффициент шероховатости поверхности, что увеличивает площадь соприкосновения имплантата с костной тканью.

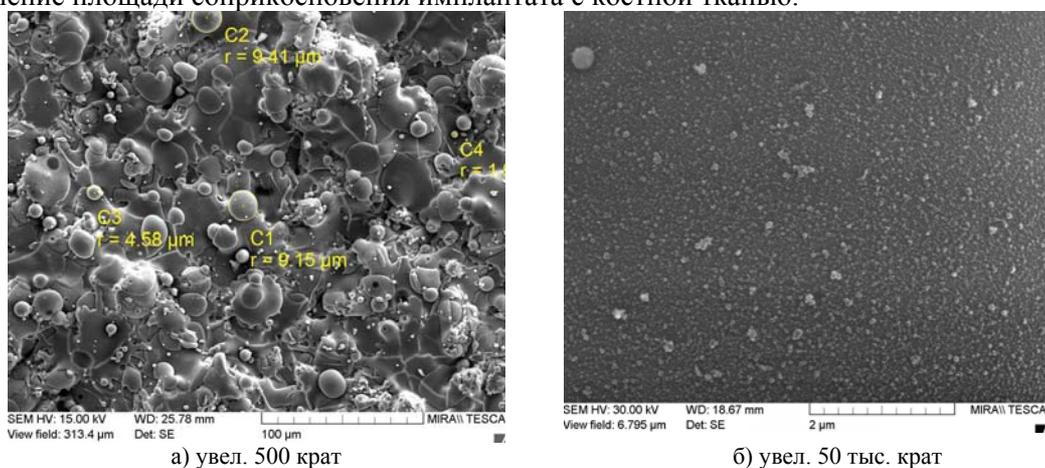


Рис. 1 - Морфология поверхности п/н ГА покрытия а) и отдельной частицы б)

Важными характерными чертами плазменного напыления *HA* керамики является формирование нанокристаллической структуры покрытия (рис. 1 б) с образованием значительной доли аморфной фазы и других биорезобируемых составляющих, таких как оксид кальция (*CaO*), трикальцийфосфат (*TCP*), тетракальцийфосфат (*TTCP*) и др. (рис. 2). Наличие этих фаз в целом носит негативный характер, так как приводит к ускоренной резорбции покрытия. Содержание указанных фаз в покрытии не должно превышать определенной величины, а степень кристалличности должна быть максимальной [7]. Полученные нами данные показывают, что при исходной кристалличности напыляемого *HA* порошка 68 % в покрытии остается около 26 %.

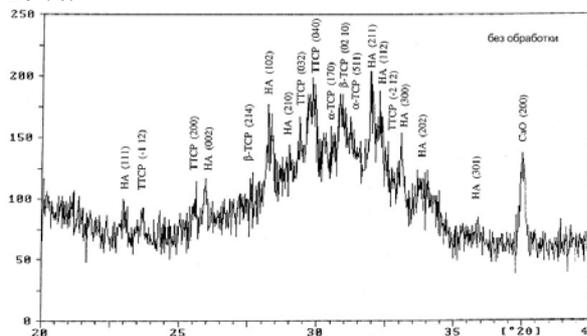


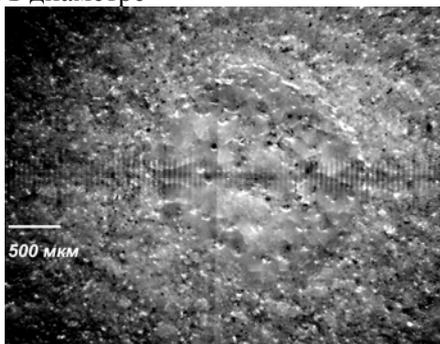
Рис.2 - Дифракционная картина п/н *HA* покрытия с обозначением основных фаз

Аморфная фаза *HA* переходит в кристаллическую в интервале температур 600-630°C [8]. Для этого одними авторами предлагается проведение отжига имплантатов с *HA* покрытием при температуре 600°C [9]. Другими – обработка п/н *HA* покрытий при температуре 125°C в течение 6 ч в среде водяного пара,

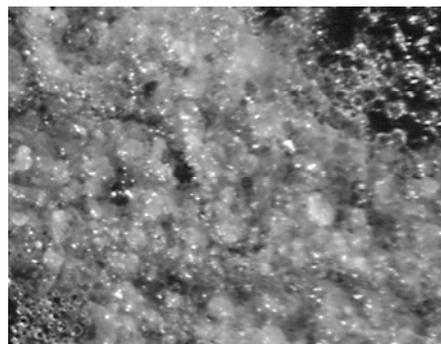
чем так же достигаются повышение содержания кристаллической фазы с 26% до 88% и уменьшение содержания продуктов разложения ГА [10].

Влияние лазерного излучения на структуру покрытия

При исследовании влияния лазерного излучения на структуру покрытия важно подобрать технологические режимы, которые обеспечили бы повышение содержания кристаллической фазы в покрытии при минимальном оплавлении и разрушении. Если иметь в виду локальное управляемое термическое воздействие, оптимальным будет являться излучение, которое сильно поглощается в керамике [11]. Для этого подходит импульсный ИК-лазер «Квант-15», так как его длина волны 1,06 мкм попадает в полосу фундаментального поглощения материала. Из анализа проведенных нами опытов был сделан вывод о целесообразности использования лазерного излучения в режиме свободной генерации с плотностями мощности $q=2 \times 10^4 \div 6 \times 10^4$ Вт/см² при постоянных параметрах $\tau=4$ мс, $f=4$ Гц. Режимы излучения подбирались по снимкам оптической микроскопии (рис. 3). Скорость сканирования выбиралась из требований к 50%-му перекрытию пятен облучения. Размер пятна облучения изменялся от 1 до 2,5 мм в диаметре



а) увел. 300 крат.



б) увел. 500 крат.

Рис. 3 - Характерное пятно плавления а) с порами при $q=3,2 \times 10^4$ Вт/см² и характерное прожигание б) в тонком слое покрытия при $q=4,2 \times 10^4$ Вт/см²

Лазерная обработка с определенной плотностью мощности может приводить к изменению нанорельефа. Излучение при $q=3,2 \times 10^4$ Вт/см², приводящее к рекристаллизации, вызывает, по данным СЭМ, изменение размеров наночастиц поверхности. Частицы поверхности представляют собой кристаллические зерна покрытия. Статистическая обработка этих частиц по размерам показывает увеличение среднего размера частиц с 7,34 нм до 10,52 нм после лазерной обработки (рис. 4, 5). При этом по процентному содержанию на поверхности значения размеров выравниваются, но разброс их увеличивается до 79 нм.

Процессы рекристаллизации подтверждаются данными рентгенофазового анализа. Изначально в напыленном покрытии из-за наличия большого количества рефлексов существует большая степень разупорядоченности кристаллитов (рис. 2). Рост амплитуды рефлексов в напыленном покрытии (рис. 6) свидетельствует об упорядочивании структуры и, следовательно, о стабилизации характеристик покрытия: повышение прочности, выравнивание свойств поверхности.

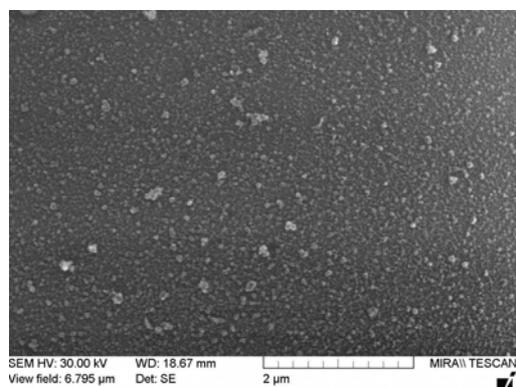
В соотношениях *HA* фазы к фазе *TTCP*, покрытие, изображенное на рис. 6б обладает более низкой ценностью, чем изображенное на рис. 6а. Плотность мощности $3,2 \times 10^4$ Вт/см² приводит к оплавлению поверхности и незначительному увеличению содержания кристаллической фазы (рис. 3 а). Важно отметить, что пористость в покрытии остается за счет выделения газовых пузырьков из структуры. На рис. 6 б) показаны высокие интенсивности *TTCP* (2 0 0) и (2 1 2) дифракции, что, скорее всего, объясняет более высокое содержание (35-40 %) кристаллической фазы, чем на рис. 6 а). Увеличение плотности мощности излучения до 6×10^4 Вт/см², вероятно, вызывает преобразование аморфной фазы в фазу *TTCP* через процессы рекристаллизации. Можно отметить так же снижение содержания в покрытиях фаз α -*TCP* и β -*TCP* без изменений фазы оксида кальция [11].

Заключение

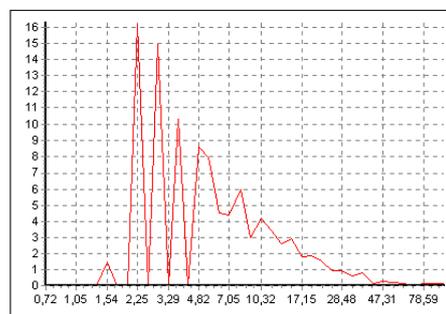
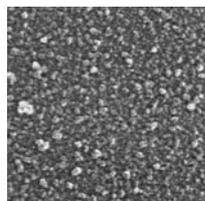
В результате наших исследований было установлено, что лазерная обработка при плотности мощности $3,2 \times 10^4$ Вт/см² вызывает рекристаллизацию покрытия. При этом незначительно увеличивается содержание кристаллической фазы: (с 24% до 28%). Более высокие значения плотности мощности до 6×10^4 Вт/см² приводят к увеличению содержания кристаллической фазы до 36 % с преобразованием аморфной фазы в фазу *TTCP*. В результате этого изменяется размер кристаллического зерна. Ожидаемое увеличение содержания кристаллической фазы в покрытии при высоких плотностях мощности обработки происходит за счет формирования нежелательной фазы *TTCP*, но не *HA*. В связи с чем остается задачи о снижении содержания фазы *TTCP*. На настоящем этапе нами проводятся исследование механической прочности покрытий после лазерной обработки

Использование лазерного излучения для модификации плазмонапыленных покрытий при определенных режимах является эффективным методом. Полученные данные будут использованы в дальнейших исследованиях, посвященных созданию биоактивных покрытий на имплантатах, свойства, которых приближались бы к свойствам костных тканей.

Исследования проводились на оборудовании в ЦКП «ЛиОП» саратовского государственного технического университета, а так же в «лаборатории диагностики наноматериалов и структур» саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

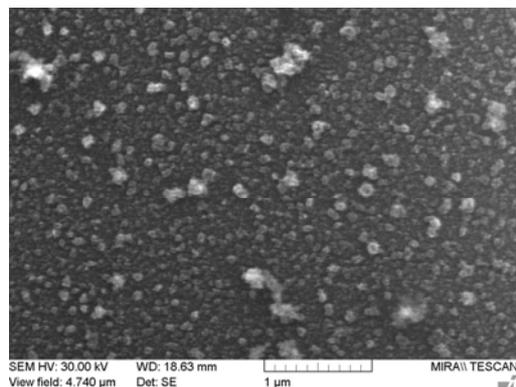


а) Поверхность покрытия до лазерной обработки

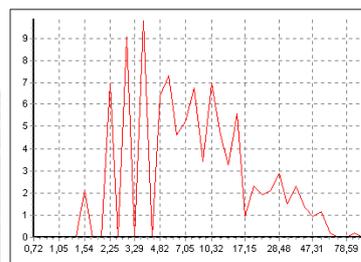
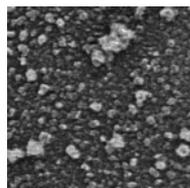


б) Распределение частиц поверхности по размерам (линейный размер 2 мкм)

Рис. 4 - Поверхность покрытия, не обработанного лазерным излучением

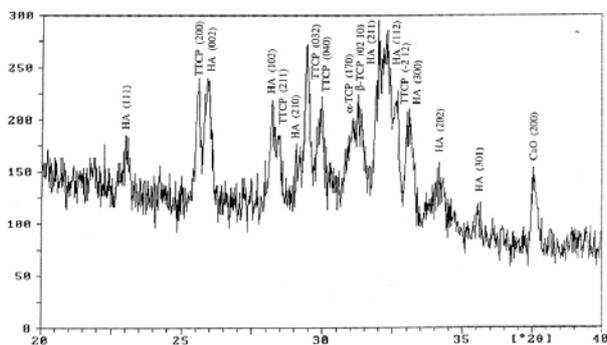


а) Поверхность покрытия после лазерной обработки

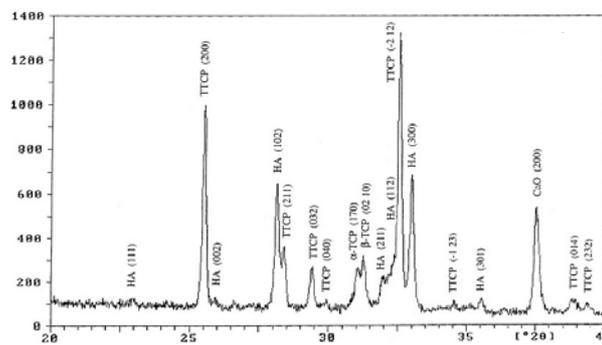


б) Распределение частиц поверхности по размерам (линейный размер 2 мкм)

Рис. 5 - Поверхность покрытия, подвергнутого лазерной обработки при $q=3,2 \times 10^4$ Вт/см²



а)



б)

Рис. 6 – Дифракционные картины п/н покрытия после лазерной обработки с параметрами плотности мощности $q=3,2 \times 10^4$ Вт/см² а) и $q=6 \times 10^4$ Вт/см² б)

Литература

1. Сорокин Л.М., Соколов В.И., Бурцев А.П. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 24. С. 69-75
2. Дьяченко О.В. // Инженерно-физический журнал. 2003. Т. 76. № 6. С. 188-191
3. Гурьев Г. Д., Гурьев Д.М. // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки. 2007. №2 (15). С. 138-144.

4. Электроплазменное напыление в производстве внутрикостных имплантатов / К.Г. Бутовский, А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Р.В. Пенкин, В.Н. Лясников.- Саратов: СГТУ. – 2006. – 200 с.
5. Протасова Н.В., Барабанов С. Н., Бекренев Н. В., Папшев В.А. // Технология металлов. 2008. №7. С. 48-51
6. Влияние условий электроплазменного напыления на рельеф гидроксипатитовых покрытий костных имплантатов / Папшев В.А. Фомин А.А., Лясников В.Н., Кочубей В.И. // Научно-методические и научные фундаментальные и прикладные исследования в области нанотехнологий на кафедрах материаловедения и технологии конструкционных материалов ВУЗов России. Сборник статей Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии конструкционных материалов ФГУ ВПО АЧГАА. Зерноград. 2008. С.42-50.
7. Pikos M.A., Cannizzaro G., Korompilas L. et al. // Internat. Magazine of Oral Implantology 2002. №3(1). pp. 6-15.
8. Калита В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2000. №5. С. 28-45.
9. Klein C.P.A.T. // J.Biomed.Mater.Res. 1994. V.28. No.8. pp.909-917.
10. Cao Y. // Biomaterials. 1996. V. 17. No.4. pp.419-424.
11. Cheang P., Khor K.A., Teoh L.L. // Biomaterials. 1996. №17. pp. 1901-1904

Спекл-коррелометрия полного поля пространственно-неоднородных динамических сред с улучшенным разрешением по глубине: результаты моделирования

А.А. Исаева, Д.А. Зимняков

В данной работе проведена оценка эффективности использования локализованного источника когерентного излучения и кольцевых апертур используя метод Монте-Карло. В качестве модельных сред рассматривались двухслойные и трёхслойные структуры, со значительно отличающимися характеристиками микроциркуляции крови в различных слоях («динамические» и «статические» слои). Оценка глубины проникновения парциальных «динамических» и «статических» составляющих рассеянного излучения позволяет оценить толщины слоёв. Модифицированный метод спекл-коррелометрии полного поля может успешно использоваться для интерпретации результатов диагностики и визуализации структуры биологических тканей.

Использование лазерного излучения оптического диапазона для неинвазивной диагностики и визуализации биотканей является одним из перспективных и бурно развивающихся направлений современной биомедицины. К числу оптических методов, успешно применяемых в лабораторных и клинических условиях для мониторинга движений клеток в тканях и органах (в частности, динамики эритроцитов в микроциркуляторном русле) относятся методы спекл-коррелометрии полного поля и в частности, различные модификации метода LASCA (LAsEr Speckle Contrast Analysis), впервые предложенного Д. Брайерсом в 1996 г. [1, 2]. Данный метод основан на статистическом анализе усредненных по времени спекл-модулированных изображений поверхности зондируемого участка биоткани. С использованием предположений о статистической однородности и эргодичности динамических спекл-структур, формируемых в результате многократного рассеяния лазерного излучения в объеме биологической ткани можно установить взаимосвязь между характерным временем экспозиции, соответствующим заданной величине спада контраста усредненных по времени спекл-модулированных изображений, и параметрами подвижности рассеивающих центров, определяемыми характерным временем их смещения на расстояние порядка длины волны зондирующего излучения. Метод LASCA в различных модификациях успешно применялся для синтеза топограмм микроциркуляции в поверхностных слоях нормальных и патологических тканей, для исследования процессов термической модификации коллагеновых тканей при воздействии ИК лазерного излучения и др. [3-5].

Обладая рядом неоспоримых преимуществ перед другими диагностическими подходами (быстродействие, неинвазивность, потенциальная возможность синтеза функциональных изображений диагностируемых участков биоткани практически в режиме реального времени), спекл-корреляционные методы полного поля в тоже время характеризуются относительно низким пространственным разрешением по глубине. Это обусловлено особенностями формирования спекл-модулированного оптического сигнала, представляющего собой суперпозицию парциальных составляющих рассеянного поля, распространяющихся в зондируемом слое на различную глубину. Можно условно считать, что получаемые с использованием различных модификаций метода LASCA значения подвижности рассеивающих центров (например, эритроцитов) характеризуют некоторое интегральное значение подвижности, получаемое в результате пространственного усреднения по слою ткани толщиной порядка транспортной длины для рассеивающей среды, соответствующей длине волны зондирующего излучения (транспортная длина – характерный масштаб в рассеивающей среде, на котором происходит стохастизация волновых векторов парциальных составляющих рассеянного излучения [6]).

В работе [7] предложен оригинальный подход к проблеме улучшения пространственного разрешения спекл-корреляционных методов полного поля в части диагностики биологических тканей с

выраженной слоистой структурой и существенно различающимися характеристиками микроциркуляции крови в различных слоях. Типичным примером подобных биотканей является кожа человека и животных с различными значениями концентрации эритроцитов на различной глубине. Подход основан на использовании локализованного источника зондирующего излучения и кольцевых диафрагм с различными значениями радиусов внутреннего и внешнего колец для пространственной селекции парциальных составляющих рассеянного излучения, проникающих в среду на различную глубину рис. 1. Основная идея данного подхода иллюстрируется рис. 2, на котором показано распространение зондирующего лазерного излучения в двухслойной среде с верхним «статическим» и нижележащим «динамическим» слоями. Подобная модель успешно имитирует ожоговые поражения кожи, причем «статический» слой соответствует некротизированному в результате ожогового поражения поверхностному слою кожи, в котором подавлены обменные процессы. Толщина «статического» слоя в модели определяется степенью ожогового поражения для реальной ткани. Оба слоя имеют одинаковые транспортные характеристики: коэффициенты рассеяния ($\mu_s = 0.01 \text{ мкм}^{-1}$) и поглощения $\mu_a = 10^{-11} \text{ мкм}^{-1}$, а также параметры анизотропии рассеяния ($g = 0.3$, $g = 0.85$). На рисунке показаны некоторые усредненные по ансамблю парциальных составляющих траектории их распространения в зондируемой среде, обладающие специфической формой («banana shape»).

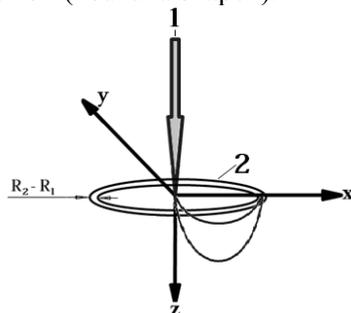


Рис. 1. Изображение локализованного источника зондирующего излучения -1 и детектора - 2 (аналогичное оптоволоконному зонду).

В рамках данной работы была проведена оценка эффективности обсуждаемого подхода (использование локализованного источника когерентного излучения и кольцевых апертур) с использованием метода статистического моделирования (метода Монте-Карло). В рамках метода рассматривались двухслойные и трехслойные модельные среды, представляющие собой наборы «динамических» и «статических» слоев с одинаковыми оптическими характеристиками и существенно различающимися параметрами ансамблей «динамических» рассеивателей (в первую очередь – значениями объемной доли подвижных частиц в слое).

Исходя из того, что в одной из модификаций метода спекл-коррелометрии полного поля производилась регистрация изображения со временем экспозиции превышающем время корреляции, то даже однократное взаимодействие парциальной составляющей с «динамическим» рассеивающим центром будет приводить к вкладу этой составляющей при формировании динамических спеклов в регистрируемом излучении.

Модель двухслойной среды представляет собой два плоскопараллельных слоя бесконечной ширины, первый слой конечной толщины ($z_{critical} = 100 \text{ мкм}$), второй слой бесконечной толщины (для упрощения расчетов он полагался равным 10000 мкм).

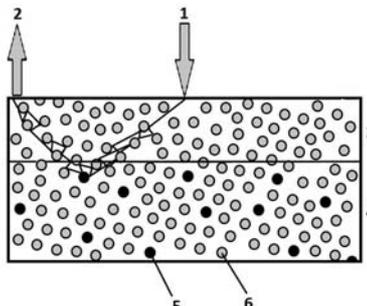


Рис. 2. Распространение излучения в двухслойной многократно рассеивающей среде. Среда представлена большим количеством рассеивателей. 1- локализованный источник зондирующего излучения (например, сфокусированный лазерный пучок), 2 – участок поверхности зондируемой среды, с которого с помощью кольцевой апертуры выделяется детектируемый оптический сигнал, 3 - слой со «статическими» рассеивателями, 4 - слой с «динамическими» рассеивателями, 5 – «динамические» рассеиватели, 6 – «статические» рассеиватели.

Так как второй слой среды содержит подвижные рассеиватели, то из всех фотонов достигших второго слоя только 15% считаются «динамическими». Результаты моделирования представлены на рис. 3.

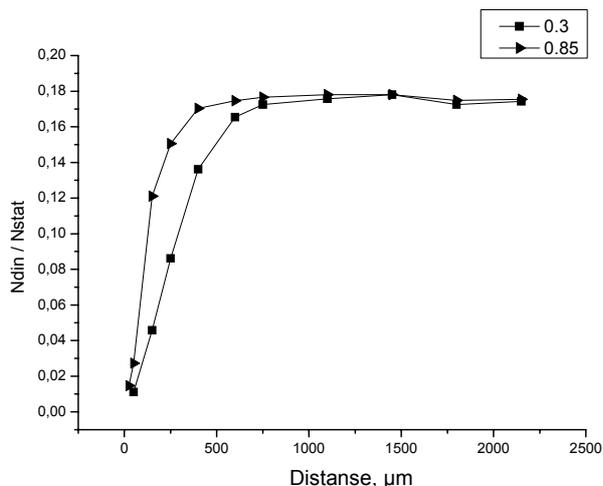


Рис. 3. Зависимость отношения числа «динамических» фотонов к «статическим» от расстояния между детектором и источником для случая анизотропного рассеяния $g = 0.85$ и изотропного рассеяния $g = 0.3$ для двухслойной модели.

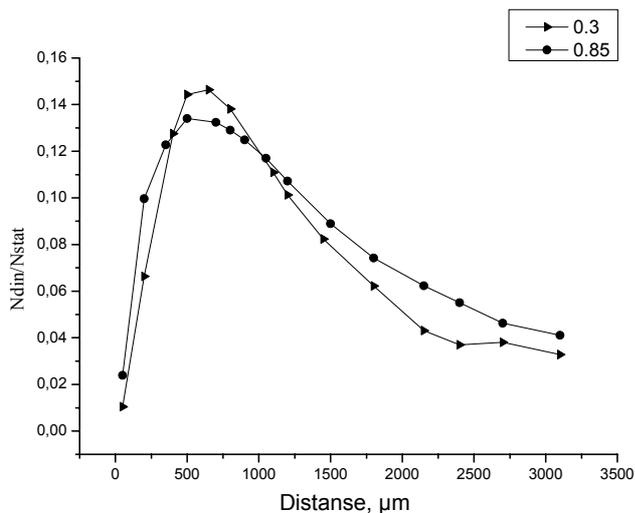


Рис. 4. Зависимость отношения числа «динамических» фотонов к «статическим» от расстояния между детектором и источником для случая анизотропного рассеяния $g = 0.85$ и изотропного рассеяния $g = 0.3$ для трёхслойной среды.

Как видно из рис. 3, асимптотическое значение отношения числа «динамических» фотонов к числу «статических» определяется концентрацией рассеивателей в зондируемой среде.

Модель трёхслойной среды представляет собой три плоскопараллельных слоя бесконечной ширины, первый слой конечной толщины ($z_{1\text{critical}} = 100 \text{ мкм}$), второй слой конечной толщины ($z_{2\text{critical}} = 1000 \text{ мкм}$), третий слой бесконечной толщины (для упрощения расчетов он полагался равным 10000 мкм). 15% фотонов прошедших через второй слой и 3% фотонов прошедших через третий слой считаются «динамическими», остальные фотоны считаются «статическими». Результаты моделирования для трёхслойной среды представлены на рис. 4.

Очевидно, что кривая зависимости отношения числа «динамических» фотонов к числу «статических» от расстояния между детектором и источником имеет не монотонную зависимость к радиусу кольца.

Исходя из зависимости «динамических» и «статических» парциальных составляющих рассеянного поля, можно сделать вывод о глубине проникновения и толщине слоёв.

Таким образом, можно отметить, что развитие метода калибровки спекл-коррелометрии полного поля с

использованием кольцевых апертур позволяет проводить анализ среды и интерпретировать результаты визуализации и диагностики биологических тканей с выраженной слоистой структурой.

Данная работа поддержана грантом РФФИ № 09-02-01048-а, грантом «Мезооптика» и грантом «Оптобиоинтеграция».

Литература

1. Briers J.D. Webster S. // J. Biomed. Opt. 1996. V. 1. N. 2. pp. 174-179.
2. Briers J.D. // J. Opt. Soc. Am. A. 1996. V.13. pp. 345-350
3. Зимняков Д. А., Свиридов А. П., Кузнецова Л. В. и др. // ЖФХ 2007. Т.81. №4. С. 725-731
4. Dunn A.K., Bolay Hm, Moskowitz M.A. et al. // J. Cerebral Blood Flow and Metabolism 2001. V. 21. pp. 195-201
5. Richards G. and Briers J.D. // Proc. SPIE. 1997. V.2981. pp.160-171
6. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. В 2-х т. М.: Наука, 1981г.
7. Speckle technologies for monitoring and imaging of tissues in: Handbook of Optical Biomedical Diagnostics. Ed. by V.V. Tuchin. SPIE Press, Bellingham, Wash. 2002.

К оценке параметров флуктуационных составляющих световых полей, рассеянных случайно-неоднородными средами с высокой анизотропией рассеяния

Е.А. Исаева, Д.А. Зимняков

В настоящей работе проведён анализ статистических и корреляционных характеристик флуктуационных составляющих многократно рассеянных световых полей в случайно-неоднородных средах с высокой анизотропией рассеяния с использованием метода статистического моделирования. Анализ данных характеристик позволит исследовать скорость разрушения регулярной структуры зондирующего излучения при его распространении в среде и определить размер областей локальной гипертермии, связанных с формируемыми спекл-структурами. Данная методика может быть использована для интерпретации результатов диагностики и увеличения эффективности зондирования биологических тканей с помощью различных когерентно-оптическими методами.

Эволюция пространственной структуры когерентных пучков в процессе их распространения в случайно-неоднородных средах является одним из важнейших факторов, определяющих характер взаимодействия пучка со средой, и соответственно, эффективность процессов зондирования рассеивающих объектов со слабоупорядоченной структурой лазерным излучением. Детектирование когерентной составляющей оптического сигнала в условиях многократного рассеяния светового пучка в объеме зондируемой среды является одной из ключевых проблем в ряде методов оптической диагностики биологических тканей (например, оптической когерентной томографии, лазерной конфокальной микроскопии и др. [1]).

Фактор постепенного разрушения «регулярной» структуры лазерного пучка по мере его распространения в случайно-неоднородной среде также играет важнейшую роль для ряда биомедицинских и технологических приложений, основанных на формировании в объеме случайно-неоднородной среды локальных зон нагрева, обусловленных высокими значениями плотности энергии электромагнитного поля в этих зонах. Характерным примером подобных приложений в биомедицине являются активно развиваемые в последнее десятилетие методы локальной («островковой») гипертермии эпителиальных слоев когерентным и некогерентным излучением с целью управления процессом пролиферации в слое [2, 3]. При этом формирование «горячих» зон в объеме эпителиального слоя может быть осуществлено, например, в результате импульсного воздействия на слой коллимированного лазерного пучка с высокой плотностью мощности через растровую маску, представляющую собой регулярный или случайный набор сферических микролинз. Тепловыделение за счет поглощения средой лазерного излучения будет происходить преимущественно в областях формирования каустик элементами растровой системы. Естественно, что разрушение регулярной структуры лазерного пучка в результате многократного рассеяния неизбежно приводит к ограничению глубины островковой гипертермии.

Большинство исследований по изучению островковой гипертермии носят качественный характер и не дают точной связи геометрических размеров областей лазерного термального воздействия с оптическими параметрами биоткани и с характеристиками источника излучения; кроме того, окончательно не изучены все эффекты, протекающие в ходе локальной гипертермии.

Фракционный термолиз как метод локального термального воздействия на биоткань с помощью высокоэнергетических лазерных излучений микроскопического диаметра [3-6] имеет ряд преимуществ по сравнению с такими методами, как абляционное обновление кожи и безабляционное дермальное обновление. Метод фракционного фототермолиза (ФТ) основан на формировании микроскопических термальных зон (МТЗ), отделённых друг от друга зонами интактной ткани (рис. 1). В совокупности МТЗ

приводят к макроскопическому эффекту, который характеризуется расположением и формой участков воздействия лазерного излучения.

Результаты экспериментальных исследований [2, 4, 6] показывают, что после воздействия микроскопических лазерных лучей на поверхности биоткани образуются микроскопические эпидермальные некротические обломки (МЭНО), основным компонентом которых является меланин.

Другим характерным примером необходимости учета эволюции структуры лазерных пучков в процессе распространения в случайно-неоднородной среде является селективное лазерное спекание биокомпозитных материалов на основе полимерных частиц в оболочках из биологически активных веществ с добавлением в исходные смеси поглотителей на основе углеродных и металлических наночастиц.

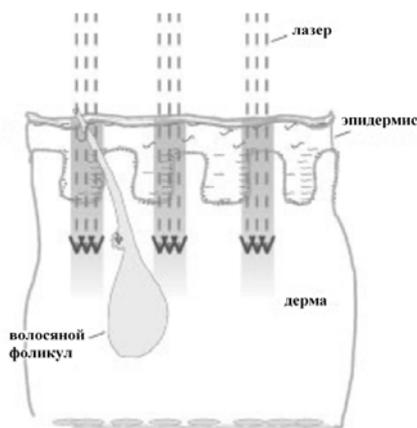


Рис.1. Схема воздействия микроскопических лучей при ФТ.

В рамках теории переноса излучения (ТПИ, [7]) эффект постепенного разрушения исходной структуры распространяющегося пучка и формирования в зондируемой среде светового поля со стохастической интерференционной структурой ассоциируется с перераспределением потока энергии излучения между «направленной», или «когерентной», составляющей, и «диффузионной», или «некогерентной» составляющей. Данный процесс контролируется транспортными характеристиками случайно-неоднородной среды, вводимыми в теории переноса: коэффициентом рассеяния μ_s , коэффициентом поглощения μ_a и параметром анизотропии рассеяния g . Статистические и корреляционные характеристики флуктуационной составляющей светового поля, формируемой в результате стохастической интерференции, могут быть получены путем решения аналогов уравнений Дайсона и Бете-Солпитера, вводимых в рамках аналитической теории многократного рассеяния [7]. Взаимосвязь между феноменологической ТПИ и строгой теорией многократного рассеяния может быть получена в рамках феноменологического подхода, выражающего пространственную корреляционную функцию флуктуационной составляющей рассеянного светового поля в случайно-неоднородной среде как результат Фурье-преобразования углового спектра лучевой интенсивности (основной характеристики, контролирующей перенос лучистой энергии в случайно-неоднородной среде):

$$G(\vec{r}, \vec{r}_d) \approx \int I(\vec{r}, \hat{s}) \exp(jK_r \hat{s} \vec{r}_d) d\omega, \quad (1)$$

где $G(\vec{r}, \vec{r}_d)$ - пространственная корреляционная функция флуктуационной составляющей рассеянного поля (функция когерентности), $\vec{r} = (\vec{r}_a + \vec{r}_b)/2$, $\vec{r}_d = \vec{r}_a - \vec{r}_b$, где \vec{r}_a, \vec{r}_b - радиус-векторы, определяющие положение двух различных точек в рассеивающем объеме, \hat{s} - единичный вектор, определяющий направление в рассеивающей среде, $I(\vec{r}, \hat{s})$ - лучевая интенсивность рассеянного излучения; интегрирование проводится по телесному углу 4π стерадиан.

Как уже упоминалось выше, с точки зрения различных биомедицинских и технологических приложений представляет значительный интерес анализ статистических и корреляционных характеристик световых полей, формируемых при распространении коллимированных и сфокусированных лазерных пучков в случайно-неоднородных средах в зависимости от глубины проникновения пучка в среду. В качестве подобных характеристик могут быть рассмотрены: характерный размер области поперечной когерентности на заданной глубине в среде (данная характеристика может быть также интерпретирована как радиус корреляции флуктуации интенсивности или средний поперечный размер спеклов), индекс мерцаний как отношение дисперсии флуктуационной составляющей интенсивности к квадрату среднего

значения интенсивности. Поведение данных параметров в зависимости от глубины проникновения пучка в среду и транспортных характеристик среды определяет как скорость разрушения регулярной структуры пучка при его распространении (и, по сути дела, характеризует эффективность зондирования случайно-неоднородных сред с использованием различных когерентно-оптических методов), так и характерный размер «горячих» областей в объеме среды, связанных с формируемыми спекл-структурами. В частности, в работе [8] обсуждается возможность влияния пондеромоторных сил, обусловленных связанными с динамическими спекл-структурами градиентами напряженности электрической составляющей световых полей в суспензиях частиц, на трансляционную диффузию частиц.

В некоторых работах (см., например, [9]) при анализе флуктуационных составляющих многократно рассеянных световых полей использовались упрощающие предположения о характере угловых распределений лучевой интенсивности в объеме среды. В частности, рассматривались диффузионная составляющая рассеянного излучения с изотропным угловым спектром и малоугловая составляющая, на основании чего делались выводы о существовании разномасштабных объемных спекл-структур в рассеивающей среде – крупномасштабных и мелкомасштабных спеклов. Следует отметить, что даже в случае сред с высокой анизотропией рассеяния (порядка 0.85 – 0.90) значения модулей поперечных компонент волновых векторов парциальных составляющих рассеянного поля достаточно велики, что приводит к величинам поперечной длины корреляции флуктуаций рассеянного поля, сопоставимым с длиной волны зондирующего излучения (т.е. к достаточно мелкомасштабным спекл-структурам).

Целью данной работы является анализ статистических и корреляционных характеристик флуктуационных составляющих многократно рассеянных световых полей в случайно-неоднородных средах с высокой анизотропией рассеяния с использованием метода статистического моделирования. В ходе моделирования рассматривалось распространение потока монохроматического излучения в полубесконечной изотропной случайно-неоднородной среде, характеризуемой заданными значениями коэффициента рассеяния μ_s и параметра анизотропии рассеяния g ; коэффициент поглощения среды предполагался пренебрежимо малым. Коллимированный пучок зондирующего излучения распространяется перпендикулярно границе среды; анализировались угловые распределения парциальных составляющих рассеянного поля для различных значений глубины проникновения излучения в среду. «Одночастичная» индикатриса рассеяния моделировалась функцией Хеньи-Гринштейна; в качестве характеристики угловых распределений парциальных составляющих были приняты получаемые в ходе моделирования функции плотности вероятности значений направляющего косинуса C_z для волновых векторов парциальных составляющих (ось z декартовой системы координат соответствует исходному направлению распространения зондирующего пучка). На рис. 2 приведены подобные распределения для многократно рассеивающей среды с высокой анизотропией рассеяния.

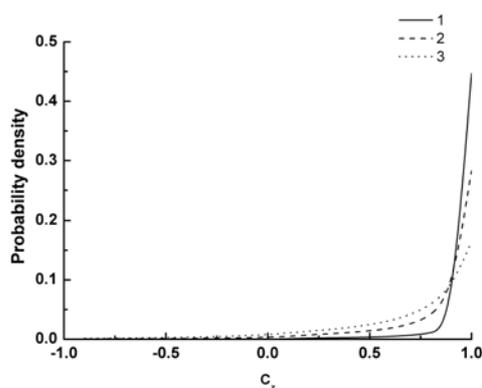


Рис. 2. Функции плотности вероятности значений направляющего косинуса C_z волнового вектора парциальных составляющих рассеянного поля в среде с характеристиками: $\mu_s = 20 \text{ мм}^{-1}$; $g = 0.95$; n (эффективное значение показателя преломления среды) = 1.5. Глубина проникновения зондирующего пучка в среду: 1 – 10 мкм; 2 – 50 мкм; 3 – 100 мкм.

В соответствии с выражением (1), корреляционные характеристики флуктуационной составляющей рассеянного излучения могут быть получены путем фурье-преобразования углового спектра лучевой интенсивности. В данной работе для вычисления корреляционных характеристик использован несколько иной подход, основанный на статистическом моделировании значений случайной величины – амплитуды рассеянного поля для различных точек плоскости, перпендикулярной исходному направлению распространения зондирующего пучка. Значения амплитуды рассчитывались как результат суперпозиции парциальных составляющих с весовыми коэффициентами, определяемыми угловым спектром рассеянного излучения на заданной глубине. По полученным значениям амплитуды вычислялись

значения интенсивности $I_{z=const}(\vec{r})$ спекл-модулированного рассеянного поля; затем рассчитывалась поперечная корреляционная функция интенсивности спекл-поля:

$$G_2^\perp(\Delta\vec{r}) = \langle I_{z=const}(\vec{r}) I_{z=const}(\vec{r} + \Delta\vec{r}) \rangle. \quad (2)$$

При расчете корреляционных характеристик флуктуаций интенсивности рассеянного светового поля не учитывались эффекты деполяризации распространяющегося в среде света вследствие многократного рассеяния (т.е. фактически анализировалась стохастическая интерференция скалярных волн); в определенной степени это ограничивает общность полученных результатов. Однако следует отметить, что в средах с высокой анизотропией рассеяния деполяризация распространяющегося пучка происходит достаточно медленно; кроме того, разработанная стохастическая модель может быть достаточно просто модифицирована к случаю стохастической интерференции векторных волн.

На рис. 3 приведен пример нормированной поперечной корреляционной функции интенсивности спекл-модулированного рассеянного поля $g_2^\perp(|\Delta\vec{r}|) = G_2^\perp(|\Delta\vec{r}|) / G_2^\perp(0)$ в многократно рассеивающей среде с высокой анизотропией рассеяния ($g = 0.95$) для относительно небольшой глубины проникновения излучения в среду (50 мкм).

Ширина корреляционного пика на уровне $1/e$ относительно базовой линии составляет приблизительно 1.5 мкм. Достаточно большая амплитуда осцилляций корреляционной функции относительно базовой линии при больших $|\Delta\vec{r}|$ обусловлена относительно небольшим объемом выборки при статистическом моделировании (суммирование комплексных амплитуд производилось по 200 парциальным компонентам, большая часть которых относилась к нерассеянной («когерентной») составляющей пучка).

Следует отметить, что даже для относительно небольшой глубины проникновения коллимированного пучка в среду с высокой анизотропией рассеяния формируемое спекл-модулированное рассеянное поле характеризуется преимущественно мелкомасштабной структурой (характерный масштаб флуктуаций интенсивности, оцениваемых по ширине корреляционного пика, сопоставим с длиной волны зондирующего излучения); в то же время имеют место низкочастотные флуктуации интенсивности с относительно малой амплитудой (характерный масштаб подобных флуктуаций порядка нескольких десятков микрометров). Индекс мерцаний формируемого спекл-поля существенно меньше 1, что обусловлено преобладающим вкладом нерассеянной, или «когерентной» составляющей. Сравнительный анализ пространственных корреляционных функций $g_2^\perp(|\Delta\vec{r}|)$ для случаев анизотропного и изотропного рассеяния показал существенное влияние на корреляционные характеристики поля «когерентной» составляющей даже в случае многократно рассеивающих сред с малыми значениями параметра анизотропии рассеяния вплоть для типично диффузионных режимов рассеяния.

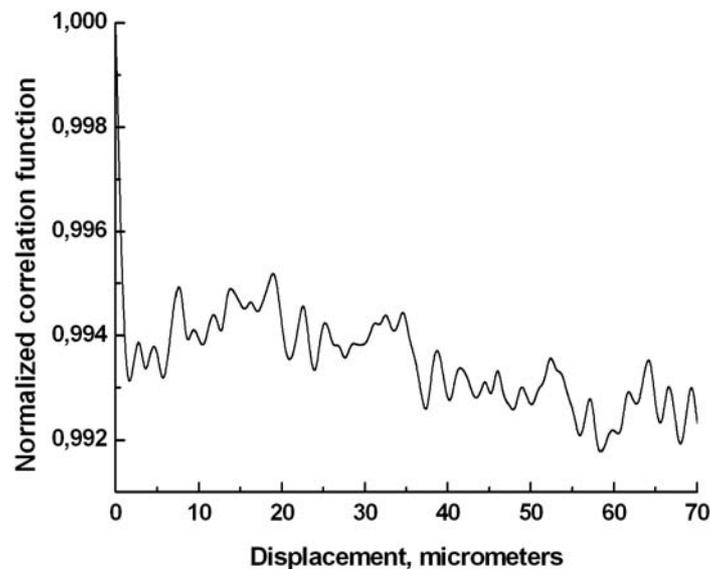


Рис. 3. Поперечная корреляционная функция интенсивности спекл-модулированного рассеянного поля в среде с высокой анизотропией рассеяния ($\mu_s = 20 \text{ мм}^{-1}$).

На рис. 4 в качестве примера представлена зависимость индекса мерцаний спекл-модулированного рассеянного поля $\beta = (1/g_2^+(\infty)) - 1$ от глубины проникновения зондирующего пучка в модельную среду с высокой анизотропией рассеяния.

Как уже упоминалось выше, при переходе к существенно диффузионному режиму распространения излучения в среде деполяризация рассеянного излучения, обусловленная многократным рассеянием, а также изотропизация углового спектра рассеянного света будут приводить к некоторому подавлению флуктуационной составляющей и, соответственно, к уменьшению значений β .

В заключение следует отметить, что рассмотренная методика оценки корреляционных характеристик спекл-модулированных оптических полей в многократно рассеивающих средах может быть успешно применена для интерпретации результатов диагностики и визуализации структуры биологических тканей с использованием различных когерентно-оптических методов, в том числе основанных на применении пространственно-модулированных лазерных пучков с регулярной или стохастической структурой.

Данная работа поддержана грантом РФФИ № 09-02-01048-а, грантом «Мезооптика» и грантом «Оптобиointеграция».

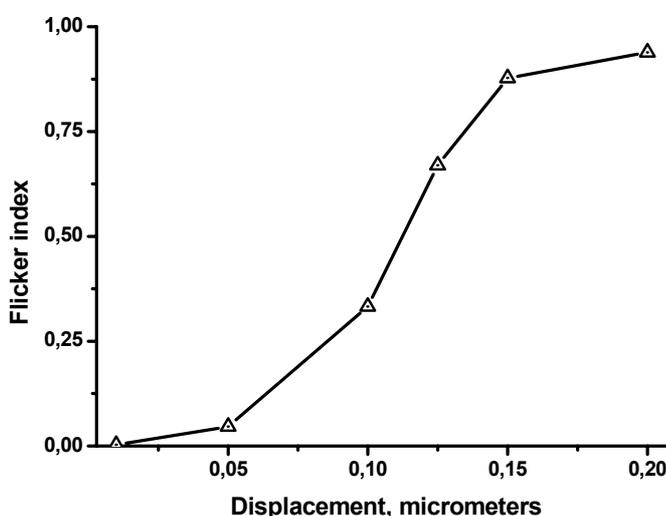


Рис. 4. Зависимость индекса мерцаний спекл-модулированного рассеянного поля β от глубины проникновения зондирующего пучка в среду ($\mu_s = 20 \text{ мм}^{-1}$; $g = 0,95$; $n = 1,5$).

Литература

1. Тучин В.В. Оптическая биомедицинская диагностика. В 2 т.-М.: Физматлит, 2007 г.
2. Laubach H., Chan H. H., Rius F. et al. // Laser in surgery and medicine. 2007. V. 39. pp. 14-18
3. Geronemus R.G. // Lasers in surgery and medicine. 2006. V. 38. pp. 169-176
4. Manstein D., Herron G. S., Sink R. et al. // Lasers in surgery and medicine. 2004. V. 34. pp. 426-438
5. Fitzpatrick R., Herron G. S., Tager M. et al. // Aesthetic Buyers Guide. 2004. March/April
6. Laubach H.-J., Tannous Z., Anderson R. R. et al. // Laser in surgery and medicine. 2006. V. 38. pp. 142-149
7. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. В 2-х т. М.: Наука, 1981 г.
8. Скипетров С.Е., Чесноков С.С., Захаров С.Д. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т.67. №9. с.611-615
9. Иванов А.П., Кацев И.Л. //Квантовая электроника. 2005. Т. 35. №7. с. 670-674

Примесная фотолюминесценция и выход вторичных ионов меди в пленках CdS-PbS при освещении

А.Г. Роках, В.И. Кочубей, М.Д. Матасов, И.В. Забенков, А.С. Берзин, М.И. Шишкин

Введение

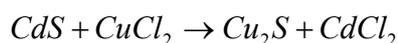
При исследовании вторично-ионного фотоэффекта основное внимание уделялось влиянию интенсивности и спектрального состава освещения на выход ионов основных компонент твердого

раствора – собственных ионов. Недавние исследования показали наличие значительной оптической активности в примесной области спектра, под которой мы будем понимать спектральный диапазон, расположенный между областями активности широкозонной и узкозонной фаз ограниченного твердого раствора. В настоящей работе мы рассмотрим влияние спектрального состава освещения на выход ионов примеси. В рассматриваемой спектральной области заметно проявляется фотолюминесценция.

В связи с вышесказанным целью данного исследования является сравнительное изучение спектров примесной фотолюминесценции пленок $CdS - PbS$ и вторично-ионного фотоэффекта на ионах меди. Медь вводилась в образец при его создании с целью «очувствления»: в шихту, подлежащую испарению в вакууме, добавляли $CuCl_2$.

Характеристика экспериментальных образцов

Нами использованы пленки твердых растворов сульфидов кадмия и свинца, аналогичные исследованным в предыдущих работах, в частности, в работе [1]. Раньше при анализе спектров вторичных ионов меньше внимания уделялось вводимым примесям, поскольку речь шла о роли основных компонент во вторично-ионном фотоэффекте. При изготовлении фотопроводящих пленок в них вводилась медь в виде хлорида меди в количествах порядка 1% по весу. В результате обменной реакции появлялся сульфид меди Cu_2S :



При последующем отжиге пленки на воздухе при температуре $550^\circ C$ хлорид кадмия играл роль плавня, а сульфид меди частично растворялся в сульфиде кадмия, но большая его часть выпадала в виде отдельной фазы [2], которая могла поставлять вторичные ионы меди при ионной бомбардировке. Можно предположить, что освещение из спектрального диапазона, приводящего к возбуждению фазы Cu_2S , должно способствовать росту выхода ионов меди из фотопроводящей мишени $CdS-PbS$. Но спектральный диапазон такого поведения нужно было найти. Этой цели служили исследования оптических свойств, включая люминесценцию.

Исследование спектров поглощения и отражения

Коэффициенты отражения и пропускания исследуемых образцов $CdS(0,9) - PbS(0,1)$ были измерены при помощи спектрофотометра «Lambda 950». Спектральный диапазон 2,5 мкм – 250 нм.

Спектральные зависимости диффузного пропускания и отражения измерялись для дальнейшего определения коэффициентов поглощения и рассеяния. Все измерения проводились со стороны матированной подложки из слюды. Это было тем, что, несмотря на то, что использованная компьютерная программа (см. ниже) позволяет рассчитывать параметры образца, как при освещении со стороны пленки, так и со стороны подложки, при определении параметров со стороны пленки возникли технические трудности, не позволившие провести расчёт. При определении оптических характеристик образца влияние подложки исключалось путем учета граничных условий согласно формулам Френеля [3].

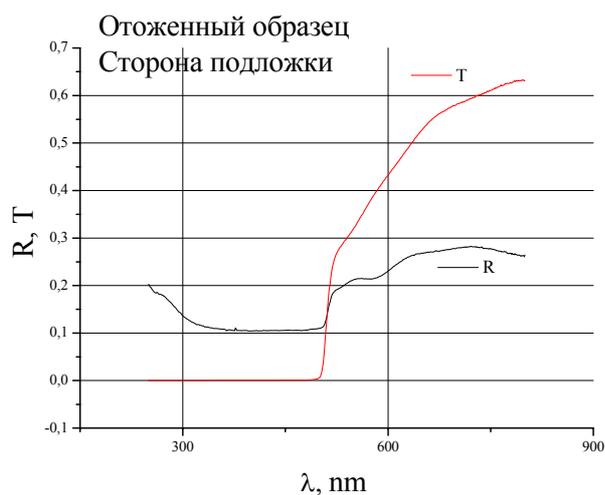


Рис. 1. Спектр диффузного пропускания - T и отражения - R при освещении образца со стороны подложки

В области 505 нм, на обоих спектрах (рис. 1) присутствует ярко выраженный спад в сторону коротких волн, который соответствует длинноволновому краю собственного поглощения. В этой области пропускание близко к нулю, что свидетельствует о высокой оптической плотности образца в данной области. Помимо этого может происходить рассеяние света на подложке и образце. Смещение спектра

отражения относительно нуля на 11% скорее всего связано с рассеянием на матированной поверхности подложки, поскольку показатель преломления слюды составляет 1.6, при котором зеркальное отражение составляет всего 5.5%.

Для точного определения края поглощения нами рассчитаны коэффициенты поглощения и рассеяния. Некоторые особенности строения и получения исследуемых объектов определили особенности оптических свойств и методики их измерения. В частности, заметная шероховатость матированной подложки привела к возникновению дефектов, областей, неоднородностей на которых происходило заметное рассеяние света.

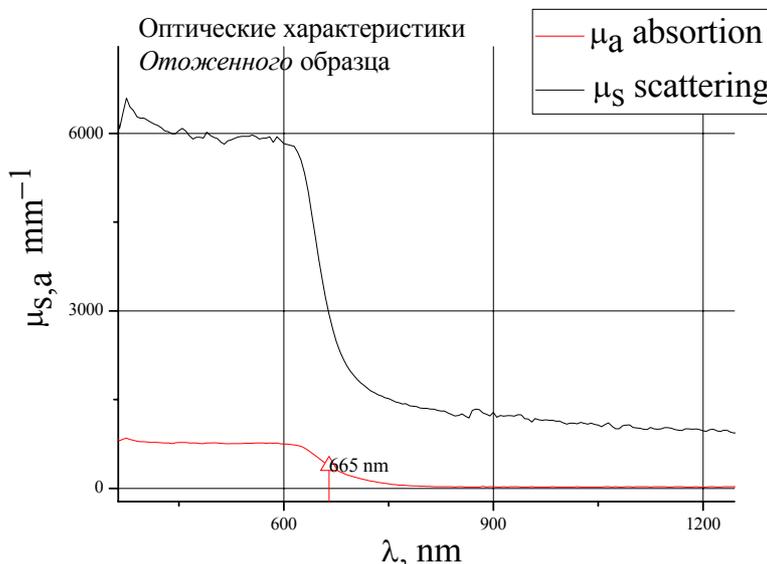


Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения μ_a и μ_s от длины волны.

В качестве модели описывающей распространение излучения в рассматриваемом объекте, использовался подход, основанный на численном решении уравнения переноса излучения.

$$\frac{\partial I(\vec{r}, \hat{s})}{\partial t} = -\mu_t I(\vec{r}, \hat{s}) + \frac{\mu_s}{4\pi} \int_{4\pi} \rho(\hat{s}, \hat{s}') I(\vec{r}, \hat{s}') d\omega', \quad (1)$$

где $I(\vec{r}, \hat{s})$ - лучевая интенсивность в точке \vec{r} в направлении \hat{s} ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{стер}^{-1}$); $\rho(\hat{s}, \hat{s}')$ - фазовая функция рассеяния, определяющая угловое распределение света, рассеянного отдельной частицей, $d\omega$ - единичный телесный угол в направлении \hat{s}' .

Данное соотношение описывает изменение потока излучения в некотором выбранном направлении \hat{s} , как результат двух процессов: уменьшение потока за счет экстинкции (первое слагаемое) и его увеличение в силу рассеяния в данном направлении потоков падающих со всех направлений \hat{s}' .

Для нахождения оптических характеристик среды μ_s, μ_a по спектрам отражения R и пропускания T представляет собой т.н. обратную задачу в оптике. Данная задача решалась на основе метода «добавления-удвоения» (Inverse Adding-Doubling) реализованного в программе IAD [4].

Особенностью данной программы является возможность учета материала подложки при обработке экспериментальных данных с приемлемой точностью и выделением оптических характеристик отражающе-рассеивающего слоя. При расчетах учитывался относительный показатель преломления как исследуемого образца, так и подложки, что также способствовало получению более достоверной информации об оптических характеристиках образца ($CdS - PbS$). Но, тем не менее, для получения более корректных данных необходимо отдельно измерять оптические характеристики подложки, так как она сама являлась сильно рассеивающей.

Исследование люминесценции

Исследование люминесценции при лазерном возбуждении

Исследование спектров люминесценции проводилось на установке NT-MDT “Integra Spectra”. Изучалась стоксова люминесценция при непрерывной накачке образца лазерами 473 нм и 633 нм. Исследовались два класса образцов: образцы которые были подвергнуты ионному травлению и нетравлёные образцы. Во время эксперимента мощность излучения варьировалась при помощи

нейтральных фильтров, рост номера которых на единицу означает уменьшение пропускания в 10 раз. Получены следующие результаты.

Наиболее вероятный, по мнению авторов, механизм возникновения люминесценции такого типа заключается в стоке электронно-дырочных пар из широкозонных фаз различных объемов в узкозонные с последующей излучательной рекомбинацией [7].

При освещении светом с длиной волны достаточной, чтобы генерировать подвижные электроны и дырки в широкозонных фазах, за счет неравновесной оптической генерации, происходит нарушение диффузионно-дрейфового равновесия между широкозонной и узкозонной фазами. В результате образуется поток дополнительных носителей в узкозонную фазу.

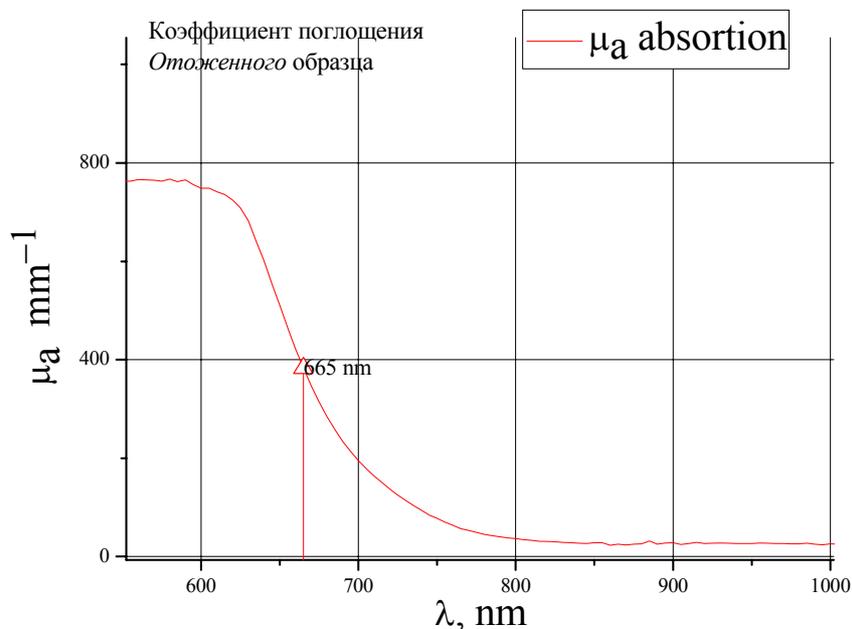


Рис. 3. Спектр коэффициента поглощения при освещении образца со стороны подложки

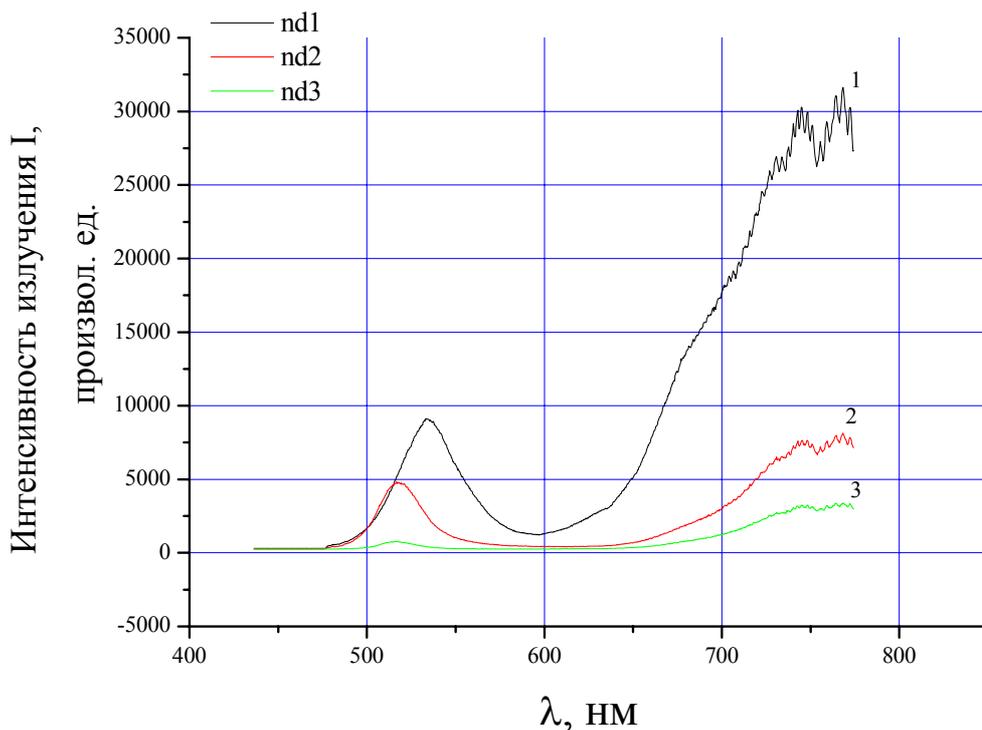


Рис. 4. Спектры люминесценции нетравлёного образца с накачкой 473 нм с тремя ослабляющими фильтрами.

$$I = I_s \left(e^{\frac{\Delta U}{kT}} - 1 \right) + I_{ph} \quad (2)$$

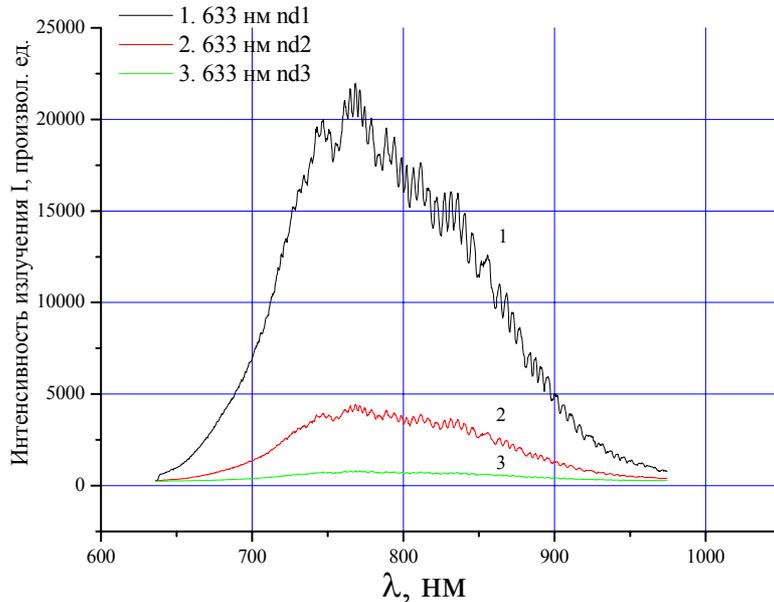


Рис. 5. Спектры люминесценции нетравлёного образца с накачкой 633 нм с тремя ослабляющими фильтрами.

Такой поток носителей заряда описывается выражением (7), где ΔU - изменение разности потенциалов, в широкозонной фазе, I_s - ток насыщения, I_{ph} - фототок образующийся на барьере. Это значение тока возникает сразу после начала освещения, когда еще не установилось равновесие. После установления равновесия ток в (7) станет равным 0, за счёт того, что узкозонная фаза зарядится отрицательно. Если узкозонная фаза имеет размеры много меньшие, чем широкозонная, то область пространственного заряда в узкозонной фазе может увеличиться до размеров всей фазы. $L_{опз} \propto \sqrt{\Delta U}$. Тогда уровень Ферми в узкозонной фазе также изменится. В итоге общее изменение разности потенциалов будет складываться из 2-х членов:

$$\Delta U = \Delta U_{уф} + \Delta U_{шф}, \quad (3)$$

где $\Delta U_{уф}$ - падение потенциала в узкозонной фазе, $\Delta U_{шф}$ - падение потенциала в широкозонной фазе. Переходя из одной области в другую, носители рассеивают часть своей энергии, равной разности запрещенных зон на фонах. В результате этого увеличивается энергия тепловых колебаний решетки, что способствует ее разрыхлению и как следствие увеличению выхода ионов, при распылении. В основном широкозонной фазой является фаза CdS , узкозонной - PbS , и поэтому люминесценция будет наблюдаться и в среднем ИК диапазоне, соответствующем ширине запрещенной зоны фазы твердого раствора CdS в PbS . Но если в качестве узкозонной фазы будет выступать фаза Cu_xS (здесь и дальше было сильно напутано!), то широкозонная фаза будет накачивать носителями зону проводимости узкозонной и возможна интенсивная излучательная зона-зона рекомбинация. Соответственно, можно косвенно связать изменение выхода ионов элементов из узкозонной фазы с интенсивностью люминесценции, которая энергетически «обозначает» область выделения энергии при рекомбинации, поскольку в этой области могут происходить как излучательные, так и безызлучательные акты рекомбинации.

Исследование люминесценции образца $CdS(0,9)-PbS(0,1)$ при возбуждении светом от галогеновой лампы

Исследования проводились на флюориметре LS-55, «Perkin Elmer». Экспериментальные результаты представлены на рисунке 6. При снятии спектра использовалась регистрация по нормали к направлению возбуждающего света. При длинах волн больших 700 нм наблюдалась широкая полоса, связанная с

рассеянием возбуждающего излучения. Но рассеяние это тоже физическое явление, которое имеет место быть, и на это может стоит указать.

Две особенности, на которые следует обратить внимание: изменилось соотношение высот пиков люминесценции в коротковолновой и длинноволновой области, по сравнению с люминесценцией при накачке. Но самое важное, то, что образец сохранил при изменении условий эксперимента оптическую активность в длинноволновой области, будь то рассеяние или люминесценция.

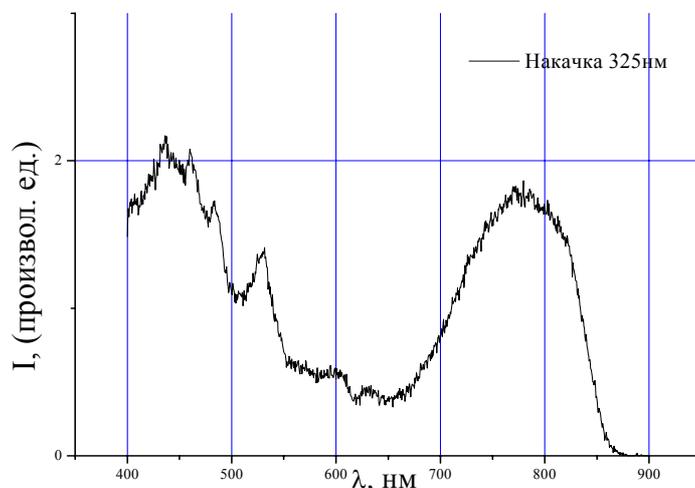


Рис. 6. Спектр люминесценции образца при накачке светом от галогеновой лампы с длиной волны 325 нм.

Вторично-ионный фотоэффект на примесных ионах меди

Вторично-ионный фотоэффект на ионах меди измерялся стандартным методом [8]. Использовался масс-спектрометр МИ-1305. Измерялся поочерёдно выход ионов в темноте и при освещении с использованием различных светофильтров и одной и той же лампы накаливания. Темновые значения выхода ионов меди линейно интерполировались, т.е. соединялись отрезками прямых. Далее на основе такой интерполяции вычислялось относительное изменение выхода ионов меди при освещении по сравнению с его темновым значением. Символом «О» на гистограмме обозначен выход ионов меди при освещении «открытой» лампой, без использования фильтров.

Интерес на представленной гистограмме составляет наличие аномального выхода [9] ионов меди. При освещении светом разного спектрального состава у нас проявляются разные типы ВИФЭ. Проявление таких типов обусловлено компромиссом воздействия излучения из коротковолнового участка с длинноволновым. На рисунке приведены разные типы светофильтров, которые в разных количественных соотношениях смешивают данные излучения, вызывая тот или иной тип фотоэффекта. Зная зависимость мощности излучения от длины волны на выходе светофильтра, можно объяснить полученные значения. По характеру выхода можно судить, из какой фазы происходит эмиссия данных ионов. Кроме того, аномальный выход косвенно связан с люминесценцией. О такой связи говорит приведенное выше объяснение механизма люминесценции.

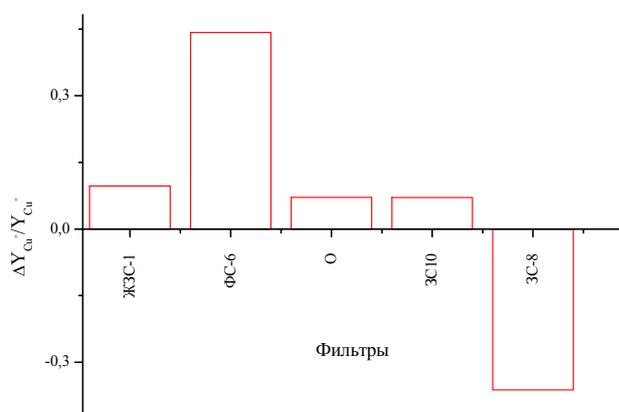


Рис. 7. Спектр вторично-ионного фотоэффекта для Cu .

Интерпретация экспериментальных результатов

На рис. 5 наблюдается полное отсутствие излучения в области лазерной накачки и интенсивное излучение в длинноволновой области 700-800нм. Эта область традиционно связывается с уровнями меди в сульфиде кадмия, но может быть связана и с фазой Cu_xS . Но в этой области резко возрастают шумы и увеличение интенсивности накачки приводит к смещению пика, это может ставить истинность пика под сомнение. Попытка объяснения смещения положения пика будет представлена ниже. Смещение пика в длинноволновую сторону объяснялось нагревом места попадания луча лазера.

Пики трех представленных графиков лежат на одной длине волны, т.е. данная фаза или энергетический уровень устойчивы в нетравленном образце и не изменяются с мощностью накачки.

На рис. 4 имеет место смещение максимумов люминесценции в коротковолновой области спектра в длинноволновую область на фильтре nd1.

Как известно ширина запрещенной зоны зависит от температуры как

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT}{\Theta + T}, \quad (4)$$

где a , Θ - константы. При $T \gg \Theta$ $E_g(T) = E_g(0) - bT$ $E_g = 1,24 \text{ эВ} \cdot \text{мкм} / \lambda$ $b(\text{CdS}) = 0,00017$;

$$T = \frac{\Delta E_g}{b} = 1,24 \frac{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}}{b} = 583^\circ \text{C}. \quad (5)$$

Образец сильно нагревается даже при наличии десятикратно ослабляющего фильтра nd1.

Сильное нагревание образца приводит к температурному тушению люминесценции в области возбуждения, поскольку с повышением температуры увеличивается количество фононов способствующих безызлучательным переходам. На языке уровней [10] в сульфидах механизм безызлучательных переходов обусловлен забрасыванием электрона за счет тепловой энергии активации E на ионизованный уровень свечения и уменьшением его сечения захвата. Благодаря этому электрон, который до этого был сорван с центра свечения возбуждающим светом не может возвратиться на этот центр и вынужден находиться некоторое время в зоне проводимости. После чего он в конце пути окажется на каком либо дефекте. Если количество имеющихся в наличии дефектов достаточно велико, то явление тушения будет управляться процессом термической активации и выход свечения выражается формулой Мотта:

$$\eta = \frac{1}{1 + C e^{-E/kT}} \quad (6),$$

где E - глубина ловушек.

В связи с тушением люминесценции в области возбуждения электроны проводимости мигрируют по образцу, обладающему потенциальным рельефом, и излучательная рекомбинация происходит в другом месте образца.

Немаловажно отметить, что при мощности лазерного пучка в 35 мВт (диаметр пучка составляет $0,7\lambda$) несложно рассчитать, что при длине волны 473 нм, считая, что все излучение поглощается на толщине пленки, равной 1 мкм, на 1 см^3 приходится $\sim 10^{10}$ Вт. Такая большая мощность на первый взгляд должна уничтожить образец, но вследствие того, что он обладает достаточной теплопроводностью и деградационной стойкостью [11] даже при таких воздействиях на нем вполне можно проводить интересующие нас измерения при учете того, что образец в месте попадания лазерного луча испытывает дополнительный отжиг.

Температура нагрева лазерным лучом могла бы быть уточнена после решения тепловой задачи, которое планируется выполнить в будущем.

Изображенный на рис. 6 спектр представляет собой «нормальную» люминесценцию, т.е. случай когда длинноволновый максимум по интенсивности не превышает коротковолновый пик. Наличие на этом рисунке в коротковолновой области близко расположенных пиков может свидетельствовать либо о наличии экситонов в образце, что при комнатной температуре мало вероятно [2], либо об инструментальной ошибке измерения.

Как уже отмечалось, на графике присутствует ярко выраженный пик излучения в области 700-800нм. Сопоставив с ним зависимость мощности вышедшего из фильтра излучения от длины волны прошедшего через фильтр ФС-6 света, можно заметить выраженное наложение максимума пропускания

фильтра ФС-6, обеспечивающего аномальный ВИФЭ для меди, который позволяет свету воздействовать на узкозонную фазу Cu_2S , не попадая при этом на широкозонную фазу CdS , тем самым способствуя выходу Cu^+ из мишени.

Рисунки 8 и 9 иллюстрируют основной вывод работы. При освещении мишени светом из длинноволновой области наблюдается аномальный ВИФЭ (рис. 8), соответствующий фильтру СФ-6, при котором работает «фазовый» механизм, потому что область пропускания фильтра такова, что возбуждает фазу в образце, в которой наблюдается «примесная» люминесценция. При освещении коротковолновым фильтром СЗ-8 проявляется «центровый» механизм, который вызывает нормальный ВИФЭ, и пропускание фильтра соответствует основной, коротковолновой люминесценции, происходящей на центрах меди, растворенных в широкозонной фазе.

Закключение. В работе был рассмотрен выход ионов меди из образца при ионном распылении в условиях оптической подсветки разного спектрального состава, приводящей к разному типу вторично-ионного фотоэффекта. Механизмы вторично-ионного фотоэффекта связаны с электронными процессами в основной (широкозонной) фазе образца и «примесной» фазе.

Показана возможность разделения «центрового» и «фазового» механизмов люминесценции, для примеси меди с помощью вторично-ионного фотоэффекта. При освещении через фильтр с коротковолновым пропусканием активируется «центровый» механизм люминесценции, при освещении через длинноволновый фильтр активируется «фазовый» механизм. Таким образом, применяя вторично-ионный фотоэффект можно разделить проявления двух механизмов люминесценции даже при близости их спектральных характеристик.

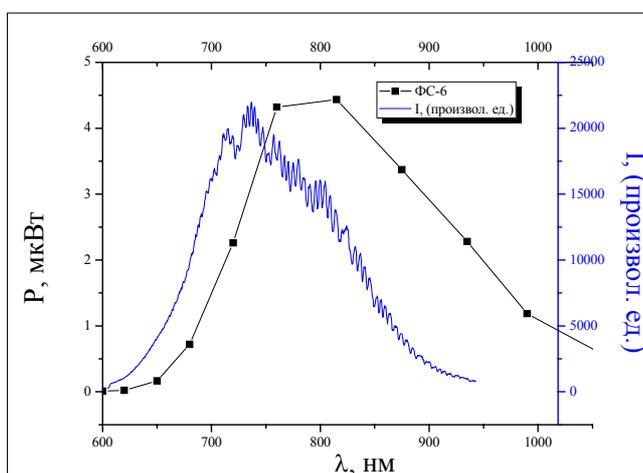


Рис. 8. Сравнительная спектральная характеристика люминесценции и фильтра ФС-6, обеспечивающего аномальный ВИФЭ для Cu^+ .

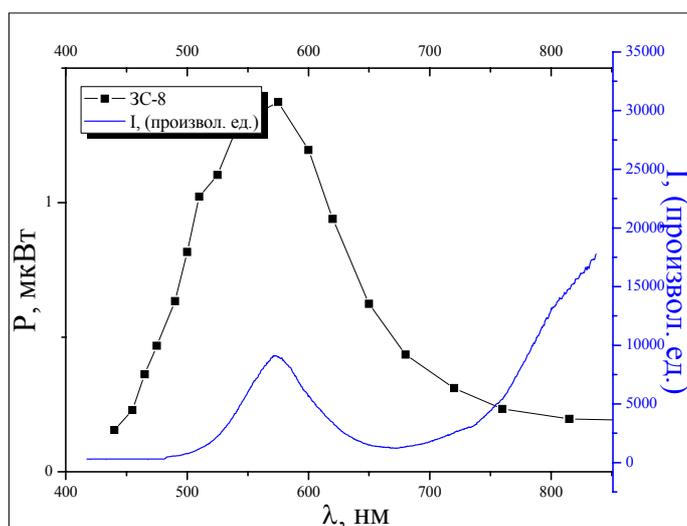


Рис. 9. Сравнительная спектральная характеристика люминесценции и фильтра ЗС-8, обеспечивающего нормальный ВИФЭ для Cu^+ .

Литература

1. Роках А.Г., Сердобинцев А.А., Матасов М.Д. и др. // Вестник СГТУ. 2007. Т. 26. Вып. 1. № 3. С. 106-111.
2. Фотопроводящие плёнки (типа *CdS*) сульфида кадмия./ З.И. Кирьяшкина, А.Г. Роках, Н.Б. Кац, и др.— Саратов.: Изд-во Сарат. Ун-та, 1979г. — 192 с.
3. Оптика./ Ландсберг Г.С.- М.: Наука, 1976.- С. 926.
4. Scott A. Prael, Martin J. C. van Gemert, and Ashley J. Welch // Applied Optics. 1999. V. 32. Issue 4. pp. 559-568
5. Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники./ Мартинес-Дуарт Дж. М., Мартин-Палма Р. Дж., Агулло-Руеда Ф.- М.: Техносфера, 2007.- С. 367
6. Матасов М.Д., Роках А.Г.// Проблемы оптической физики и биофотоники, 2009, Материалы 12-ой Международной Молодёжной науч. Школы по оптике, лазерной физике и биофотонике. , С 158-164.
7. Роках А.Г., Стецюра С.В., Сердобинцев А.А. и др. // Вопросы прикладной физики. Межвуз. научн. сб. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та. 2006. В. 13. С. 79-81
8. Роках А.Г., Сердобинцев А.А., Матасов М.Д. // Межвуз. научн. сб. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та. 2007. Вып. 14. С. 35-40
9. Люминесценция кристаллов./ Кюри Даниэль. – М.: изд-во науч. лит, 1961.-С. 199.
10. Роках А.Г. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. Вып. 13. С. 80-83

Адиабатоны в полях эллиптически поляризованных коротких лазерных импульсов

Н.А. Дружинина О.М. Паршков

Введение

Двойной резонанс (ДР) в лазерных полях – это резонансное взаимодействие двух лазерных излучений с двумя квантовыми переходами, имеющими общий уровень. Исследование нестационарного ДР в полях коротких импульсов привело к обнаружению таких импульсных структур, как симултоны [1,2], рамановские солитоны [3], импульсы с полной перекачкой энергии от одного импульса к другому [4]. Интенсивное изучение явления электромагнитно-индуцированной прозрачности (ЭИП), являющегося частным случаем ДР, привело к описанию таких импульсных структур, как согласованные импульсы [5], адиабатоны [6], сверхмедленные импульсы [7] и темновые поляритоны [8]. Использование упомянутых импульсных структур открывает новые возможности создания квантовой памяти [9-11], управления характеристиками лазерного излучения [12–14].

Цель данного сообщения – представить результаты численного моделирования эффектов, возникающих при нестационарном двойном резонансе на вырожденных энергетических уровнях с учётом возможного изменения состояний поляризации взаимодействующих излучений. В отличие от исследований [15,16] мы учитываем наличие неоднородного уширения линий квантовых переходов и равенство их сил осцилляторов.

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 (пробное излучение) и ω_2 (контролирующее излучение).

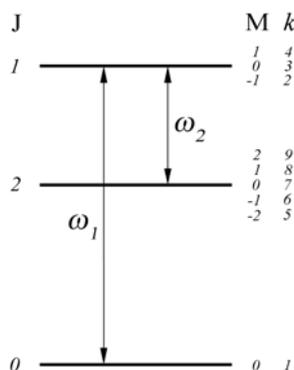


Рис.1. Λ -схема квантовых переходов между уровнями

Полное электрическое поле представляем в виде суммы двух эллиптически поляризованных квазигармоник с несущими частотами ω_1 и ω_2 :

$$\mathbf{E} = \sum_{l=1}^2 \mu_l [\mathbf{i}E_{xl} \cos(\omega_l t - k_l z + \delta_{xl}) + \mathbf{j}E_{yl} \sin(\omega_l t - k_l z + \delta_{yl})], \quad (1)$$

где $\mu_l, l=1, 2$ – нормирующие множители. Волновую функцию представляем в виде линейной комбинации собственных функций $\phi_k, k=1, 2, \dots, 9$ стационарных состояний:

$$\Psi = \bar{c}_1 \phi_1 + \left(\sum_{k=2}^4 \bar{c}_k \phi_k \right) \exp(-i\xi_1) + \left(\sum_{k=5}^9 \bar{c}_k \phi_k \right) \exp[-i(\xi_1 - \xi_2)], \quad (2)$$

где $\xi_l = \omega_l t - k_l z, l=1, 2$. Вводим комплексные полевые переменные f_l и $g_l, l=1, 2$, по формулам:

$$f_l = (E_{xl} \exp(i\delta_{xl}) - E_{yl} \exp(i\delta_{yl})) / \sqrt{2}, g_l = (E_{xl} \exp(-i\delta_{xl}) - E_{yl} \exp(-i\delta_{yl})) / \sqrt{2}, \quad (3)$$

и для описания эволюции поля и квантовых объектов используем уравнения Максвелла и уравнения Шредингера в приближении медленных амплитуд. В результате получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_2^* \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1 & \frac{\partial f_2}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_4^* c_9 + c_2^* c_7) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1 \\ \frac{\partial g_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1^* c_4 \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, & \frac{\partial g_2}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_2 c_5^* + c_4 c_7^*) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial c_1}{\partial w} &= -i(f_1 c_2 - g_1^* c_4), & \frac{\partial c_2}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_2 &= -\frac{i}{4}(f_1^* c_1 + g_2 c_5 - f_2^* c_7), \\ \frac{\partial c_4}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_4 &= \frac{i}{4}(g_1 c_1 - g_2 c_7 + f_2^* c_4), & \frac{\partial c_5}{\partial w} + i\varepsilon_1(1 - \beta)c_5 &= -ig_2^* c_2, \\ \frac{\partial c_7}{\partial w} + i\varepsilon_1(1 - \beta)c_7 &= \frac{i}{6}(f_2 c_2 - g_2^* c_4), & \frac{\partial c_9}{\partial w} + i\varepsilon_1(1 - \beta)c_9 &= if_2 c_4, \end{aligned} \quad (4)$$

Анализ решения системы (4) проведём в терминах параметров a_l, α_l, γ_l эллипса поляризации (ЭП) пробного излучения ($l=1$) и контролирующего ($l=2$), 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 .

Граничные условия ($s = 0$) задаются в виде:

$$\alpha_{10} = 0.5, \gamma_{10} = 0, a_{10} = 0.8 \operatorname{sech}(w - 7),$$

$$\alpha_{20} = -0.1, \gamma_{20} = -1, a_{20} = 2.46 \left\{ \operatorname{th}[(w - 6)/2] + \operatorname{th}[(-w + 54)/2] \right\}.$$

где α_{10}, γ_{10} – постоянные величины. Предполагается, что в начальный момент времени все атомы находятся на нижнем энергетическом уровне.

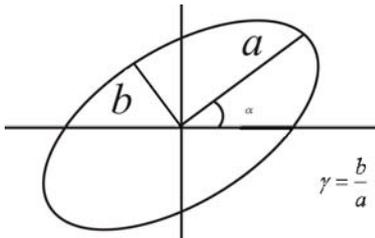


Рис. 2. Параметры эллипса поляризации

Здесь мы имеем линейно поляризованный колоколообразный входной импульс пробного излучения. Согласно теории самоиндуцированной прозрачности при отсутствии контролирующего излучения такой входной импульс, имеющий площадь под огибающей, равную 0.8π , будет практически полностью поглощён средой. Контролирующее излучение представляет собой поляризованный по кругу влево импульс с плоской вершиной, плавно включаемый до прихода и плавно выключаемый после окончания импульса пробного излучения. Интенсивность контролирующего импульса в области его плоской вершины в данном случае в 25 раз больше, чем максимальная интенсивность импульса пробного излучения.

Результаты расчетов

Система уравнений (4) решалась численно. Графики интенсивностей I_1 и I_2 пробного и контролирующего излучений представлены для нескольких значений расстояния S на рис.3 тонкими и толстыми линиями соответственно. Поскольку изменения I_2 по мере распространения контролирующего излучения в среде сравнительно малы и проявляются только на верхней части графика этой величины, графики I_2 представлены в области $I_2 \geq 11$.

Расчёт показал, что внутри среды пробный импульс распадается на два обособленных импульса. При этом энергия пробного излучения незначительно затухает при распространении – примерно в 1.5 раза на расстоянии $s = 30$. Отметим, что если бы контролирующее излучение отсутствовало, то, как показал отдельный расчёт, энергия пробного импульса на таком расстоянии уменьшилась бы почти в 800 раз.

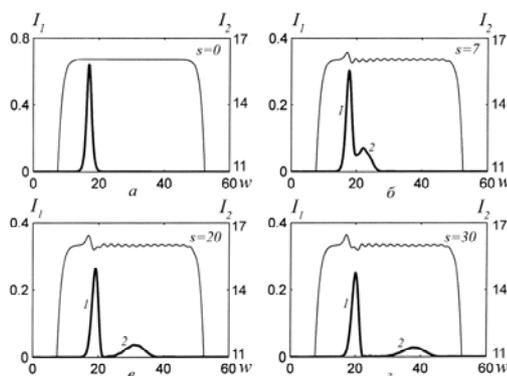


Рис. 3. Эволюция интенсивностей пробного (толстые линии) и контролирующего (тонкие линии) излучений

На плоской вершине контролирующего импульса возникает горб и провал, а после провала – мелкая рябь.

Эволюция параметров ЭП пробного импульса на расстоянии $s = 30$ представлена на рис.4. Согласно графику величины a_1 в структуре пробного излучения выделяются два импульса, помеченные цифрами 1 и 2. Между ними расположены примыкающие друг к другу слабые короткие импульсы, а после импульса 2 имеется ещё один слабый длинный импульс. В области импульса 1 $\gamma_1 = 1$. Это означает, что после распада входного импульса пробного излучения на составляющие импульсы, что происходит на расстояниях $s > 7$, первый импульс поляризован по кругу вправо. Напомним, что входной пробный импульс поляризован линейно. В области импульса 2 значение γ_1 близко к -1, так же как и в области слабого третьего импульса. Следовательно, состояние поляризации импульса 2 и третьего импульса является почти левым круговым. В течение каждого слабого импульса, расположенного между импульсами 1 и 2, поляризация меняется от левой круговой ($\gamma_1 = -1$) до левой или правой эллиптической.

График величины α_1 показывает, что этот угол увеличивается скачком на $\pi/2$ от значения 0.5, равного значению α_1 на входной поверхности, а затем также скачком возвращается обратно в моменты превращения ЭП в круг ($\gamma_2 = -1$). Подобный скачок означает превращение большой оси ЭП в малую в момент прохождения стадии круговой поляризации.

Полученная в данном расчёте импульсная структура трактуется нами как усложнённая форма классического адиабатона [6] в случае эллиптических поляризаций входных излучений. Напомним, что классический адиабатон возникает при круговых или коллинеарных линейных поляризациях обоих излучений взаимодействующих с невырожденными квантовыми переходами. При этом пробное излучение распространяется в виде одного колоколообразного импульса. В рассматриваемом нами случае пробное излучение образует два хорошо разделённых импульса. Поэтому полученная импульсная структура может быть названа двойным адиабатомом.

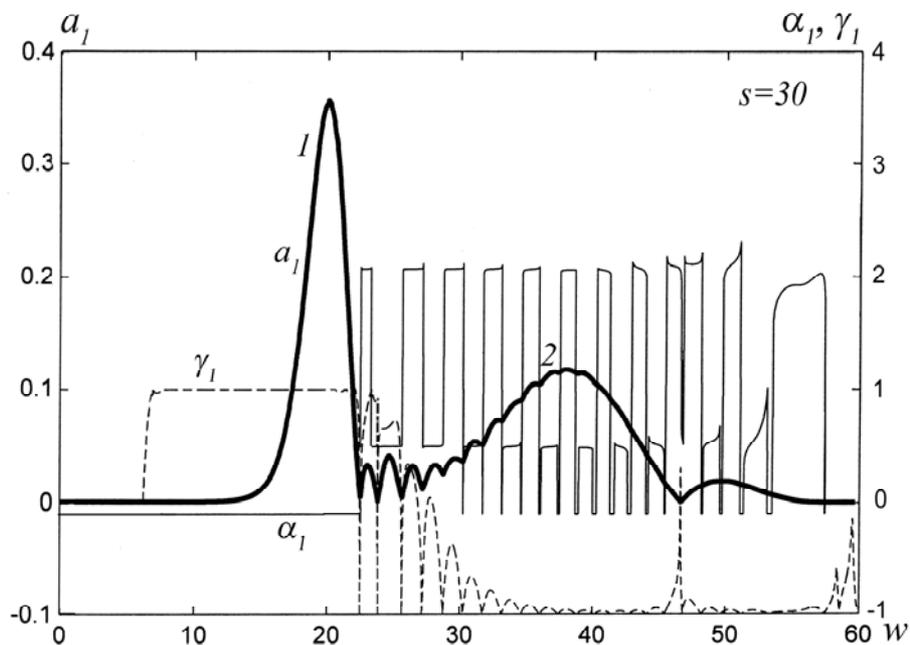


Рис. 4. Эволюция параметров ЭП пробного импульса для : $s=30$ – толстые линии, – тонкие линии, – пунктирные линии.

Приведём физическую интерпретацию причины возникновения двух импульсов на частоте пробного излучения. Линейно поляризованное на входе в среду пробное излучение представимо суммой компонент с левой и правой круговыми поляризациями. Квантовые переходы, возбуждаемые этими компонентами, представлены на рис.5 стрелками с левым и правым наклоном соответственно. Толстыми стрелками отмечены квантовые переходы, возбуждаемые мощным контролирующим излучением с левой круговой поляризацией.

Отметим, что оба импульса пробного поля адиабатона затухают по мере распространения вглубь резонансной среды, тогда как пробный импульс классического адиабатона распространяется без потерь энергии. Это различие объясняется тем, что теория [6] классического адиабатона построена в предположении равенства сил осцилляторов квантовых переходов и отсутствия неоднородного уширения

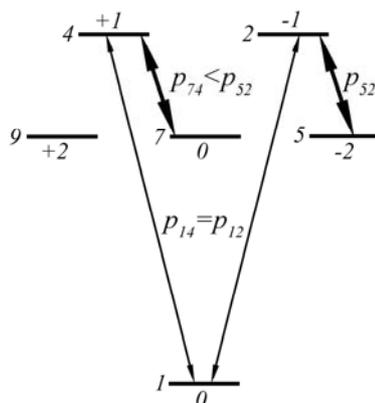


Рис.5 Схема квантовых переходов при эллиптически поляризованном пробном излучении

спектральных линий. В наших исследованиях эти допущения отсутствуют. Разумно предположить, что эволюция левой круговой компоненты пробного излучения внутри среды определяется явлением ЭИП в Λ -схеме уровней 1, 7, 4, а эволюция правой – явлением ЭИП в Λ -схеме уровней 1, 5, 2. В Λ -схеме уровней 1, 7, 4 должен возникнуть классический адиабатон с левой круговой поляризацией пробного и контролирующего полей, а в Λ -схеме уровней 1, 5, 2 – с правой круговой поляризацией пробного поля и левой круговой поляризацией контролирующего. Поля контролирующего излучения в указанных Λ -схемах одинаковы. Для модулей p_{52} и p_{74} электродипольных моментов этих переходов верно соотношение $p_{52} = \sqrt{6}p_{74}$. Следовательно частота Раби контролирующего поля в Λ -схеме уровней 1, 7, 4 меньше, чем в Λ -схеме уровней 1, 5, 2. Согласно теории классического адиабатона [6], чем меньше частота Раби контролирующего поля, тем меньше интенсивность классического адиабатона и меньше его скорость. Поэтому поляризованная по кругу влево составляющая пробного поля в Λ -схеме уровней 1, 7, 4 имеет меньшую интенсивность и скорость распространения, чем поляризованная по кругу вправо составляющая пробного поля в Λ -схеме уровней 1, 5, 2. В результате различия скоростей происходит разделение круговых компонент пробного поля. Этим и объясняется полученная в расчёте двухимпульсная структура пробного излучения.

Заключение

В данной работе мы ограничились изложением только основных положений, связанных с двойным адиабатомом. Показано, если мощный входной контролирующего излучения достаточно большой длительности с плоской вершиной и круговой поляризацией налагается на слабый колоколообразный входной пробный импульс малой длительности с линейной поляризацией, возможно возникновение адиабатона нового типа. Пробное излучение такого адиабатона состоит из двух эллиптически поляризованных, или даже поляризованных по кругу, импульсов с противоположными направлениями вращения вектора напряжённости электрического поля и различными скоростями распространения. Интересные эффекты возникают при увеличении относительной интенсивности пробного поля, когда в процесс возникновения двойного адиабатона вмешивается явление самоиндуцированной прозрачности. Изучение данного вопроса может стать следующим этапом наших исследований.

Литература

1. Konopnicki M. J., Eberly J. H. // *Phys. Rev. A.* 1981. V. 24. pp. 2567
2. Stroud C. R., Cardimona D. A. // *Opt. Commun.* 1981. V. 37. pp. 221
3. Acherhalt J. R., Milonni P. V. // *Phys. Rev. A.* 1986. V. 33. pp. 3185
4. Большов Л. И., Елкин Н.Н., Лиханский В. В., Персианцев М. И. // *Письма в ЖЭТФ.* 1984. Т. 39. pp. 360
5. Harris S. E. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 552 (1993).
6. Grobe R., Eberly J. H. // *Laser Phys.* 1995. V. **5**. pp. 542
7. Fitzgerald R. // *Phys. Today.* 1999. V. 52. pp. 17

8. Fleischhauer M., Lukin M. D. // *Phys. Rev. A*. 2002. V. 65. pp. 022314
9. Архипкин В. Г., Тимофеев И. В. // *Письма в ЖЭТФ* 2002. Т. 76. С. 74
10. Tarak Nath Dey, Agarwal G. S. // *Phys. Rev. A*. 2003. V. 67. pp. 033813
11. Lukin V. D. // *Rev. Mod. Phys.* 2003. V. 75. pp. 457
12. Eberly J. H., Rahman A., Grobe R. // *Laser Phys.* 1996. V. 6 pp. 69
13. Eisaman M. D., Childress L., André A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. pp. 233602
14. Архипкин В. Г., Тимофеев И. В. // *ДАН* 2005. Т. 401. С. 467
15. Башаров А. М. Маймистов А. И. // *ЖЭТФ*. 1988. Т. 68. С. 61
16. Башаров А. М. Маймистов А. И. // *Опт. и Спектр.* 1990. Т. 68. С. 1112

Динамика двухчастотного излучения лазера с задержанной обратной связью

М.Ю. Морозов, Ю.А. Морозов, И.В. Красникова

Одной из интересных и важных задач в современной лазерной физике является проблема создания полупроводникового генератора, работающего в среднем или дальнем инфракрасном диапазоне. Это обусловлено тем, что существующие в настоящее время в этих диапазонах (5-20 мкм) источники когерентного излучения – квантово-каскадные лазеры (ККЛ) конструктивно сложны и требуют криогенного охлаждения в диапазоне длин волн, превышающих 10 мкм [1].

Предложенный в 2005 году, двухчастотный полупроводниковый лазер с вертикальным внешним резонатором (ЛВВР) открывает новые возможности для создания эффективных, простых в применении источников когерентного излучения в средней (дальней) части инфракрасного диапазона (5-50 мкм), отличающихся высокой мощностью и качеством спектральных характеристик [2]. В двухчастотном ЛВВР формируется два коаксиальных гауссовых пучка на основной поперечной моде с длинами волн λ_S и λ_L , лежащими в ближнем инфракрасном диапазоне, для коротковолнового и длинноволнового излучения, соответственно. В основе метода преобразования частоты этого лазера лежит принцип нелинейно-оптического когерентного взаимодействия оптических полей λ_S и λ_L , с получением разностной частоты на длине волны $\Lambda = \lambda_L \lambda_S / (\lambda_L - \lambda_S)$ в среднем (или дальнем) инфракрасном диапазоне [3]. Возможность осуществления нелинейно-оптического преобразования в таком лазере была продемонстрирована в работе [4].

В условиях оптической накачки данный лазер может работать как в режиме стационарной непрерывной генерации, так и в режиме возбуждения импульсных колебаний. Переход из одного режима в другой происходит при изменении мощности оптической накачки. При квазисинфазном возбуждении компонент излучения, преобразование частоты в интересующие области спектра значительно эффективнее в импульсном режиме работы ЛВВР, чем при непрерывной генерации [5]. Поэтому изучение особенностей динамического поведения двухчастотного ЛВВР представляется актуальным и рассматривается в данной работе.

Двухчастотный лазер, предложенный в [2], удобно анализировать на модели, схема которой представлена на рис. 1.

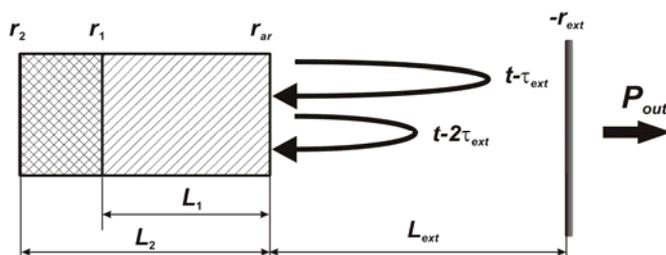


Рис. 1. Схематическое представление двухчастотного ЛВВР

Лазерный резонатор для каждого из генерируемых оптических полей состоит из двух связанных резонаторов – внутреннего и внешнего. Внутренний резонатор сформирован в полупроводниковой структуре между брэгговским отражателем с коэффициентом отражения $r_{1,2}$, выращенным внутри структуры, и внешней гранью этой структуры. Длина этого резонатора, в общем случае, различная для обоих полей, обозначена на схеме как $L_{1,2}$. Внешний резонатор лазера длиной L_{ext} образован внешним зеркалом и излучающей поверхностью структуры с коэффициентами отражения r_{ext} и r_{ar} , соответственно.

Математическая модель лазера формулируется в виде следующих скоростных уравнений:

$$\dot{S}_i = v_g \left[\sum_{j=1}^2 \Gamma_{ij} g_{ij} - \alpha_i + \frac{\ln(S_{i\tau}/S_i)}{2L_i} \right] S_i; \quad \dot{N}_i = \frac{J_i}{t_w} - \frac{N_i}{\tau_r} - \frac{v_g}{m_i t_w} \sum_{j=1}^2 \Gamma_{ji} g_{ji} L_j S_j \quad (1),$$

здесь $i = 1, 2$ – характеризует коротковолновое и длинноволновое излучение, соответственно; S_i – плотность фотонов, значения с индексом τ относятся к моменту времени $t - \tau_{ext}$; Γ_{ij}, g_{ij} – коэффициент ограничения и усиления i -го оптического поля в j -ой квантовой яме (КЯ); v_g – групповая скорость; L_i – длина внутреннего резонатора для соответствующего поля; N_i – плотность носителей в эквивалентных КЯ (при выводе системы уравнений предполагалось, что набор КЯ одного сорта может быть заменен одной эквивалентной КЯ для каждого набора); τ_r и τ_{ext} – время жизни в КЯ и время обхода внешнего резонатора, соответственно; J_i – плотность диффузионного потока носителей, сгенерированных оптической накачкой, в яму с номером i ; m_i – число КЯ одного сорта, предназначенных для генерации i -го оптического поля; t_w – ширина ямы. Коэффициент потерь выражается следующим образом:

$$\alpha_i = \alpha - \frac{I}{L_i} \ln[r_{ext}(1 - r_{ar}^2)r_i] \quad (2),$$

где α – коэффициент поглощения волны в материале структуры.

Стационарное состояние непрерывной генерации двухчастотного ЛВВР может быть определено из решения алгебраической системы уравнений, в которую трансформируется (1) при обращении производных по времени в нуль. Применяя преобразование Лапласа к малым отклонениям от стационарного состояния, можно связать изображения по Лапласу компонент вектора малых отклонений с начальными значениями этого вектора. Условие разрешимости этой системы при нулевом векторе правых частей определяет характеристическое уравнение задачи.

На рис.2 представлена зависимость максимальной величины действительной части корней характеристического уравнения от мощности накачки для различных значений коэффициента оптического ограничения Γ_{12} . Этот коэффициент определяет перекрытие стоячей волны коротковолнового излучения с квантовыми ямами, предназначенными для генерации длинноволнового оптического поля, и, следовательно, может быть мерой поглощения коротковолнового излучения в этих квантовых ямах. Из графика видно, что в отсутствие взаимодействия коротковолнового и длинноволнового излучений ($\Gamma_{12} = 0$), увеличение мощности накачки проявляется в возрастании скорости затухания отклонений от стационарного состояния. Это обусловлено тем, что при $\Gamma_{12} = 0$ в общем резонаторе ЛВВР сосуществуют два независимых оптических поля, и, следовательно, два одночастотных лазера. Устойчивость одночастотных лазеров является хорошо обоснованной [6]. При некотором значении величины $\Gamma_{12} \neq 0$ на анализируемых зависимостях появляется участок, где стационарное состояние неустойчиво. Этот вывод подтверждается экспериментами, изложенными в работе [2]. Основной причиной неустойчивости является насыщающееся поглощение коротковолнового излучения в глубоких квантовых ямах. При этом границы устойчивости определяются параметрами структуры, внешнего резонатора и накачки. При дальнейшем увеличении мощности накачки в системе вновь возникает режим непрерывной генерации.

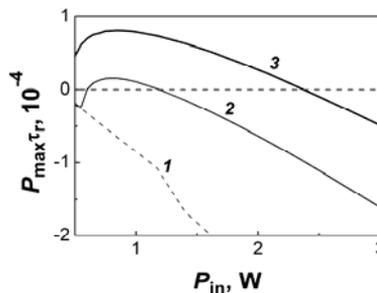


Рис.2. Зависимость максимальной действительной части корней характеристического уравнения от мощности накачки: 1 -

$$\Gamma_{12} = 0; \quad 2 - \Gamma_{12} = \Gamma_{11} / 15; \quad 3 - \Gamma_{12} = \Gamma_{11} / 10$$

Результаты расчетов динамики излучения анализируемого ЛВВР в условиях нарушения устойчивости стационарного состояния показаны на рис.3а. Рис.3б демонстрирует эту зависимость

вблизи конечного значения рассматриваемого интервала времени. Сплошной кривой показана временная зависимость мощности генерации излучения с короткой длиной волны, пунктиром – длинноволнового излучения. Для динамики характерна многомасштабность: нарастание и квазипериодическое изменение амплитуды импульсов на масштабе времени порядка единиц-десятков микросекунд (рис.3а) и генерация коротких, длительностью в десятки пикосекунд, импульсов, следующих с периодичностью, задаваемой внешним резонатором (рис.3б). Из рис.3б видно, что импульсы излучения на обеих длинах волн формируются почти синфазно. Режим квазисинфазной динамики данного лазера может применяться для генерации излучения в средней (дальней) части инфракрасного диапазона, вследствие нелинейно-оптического взаимодействия.

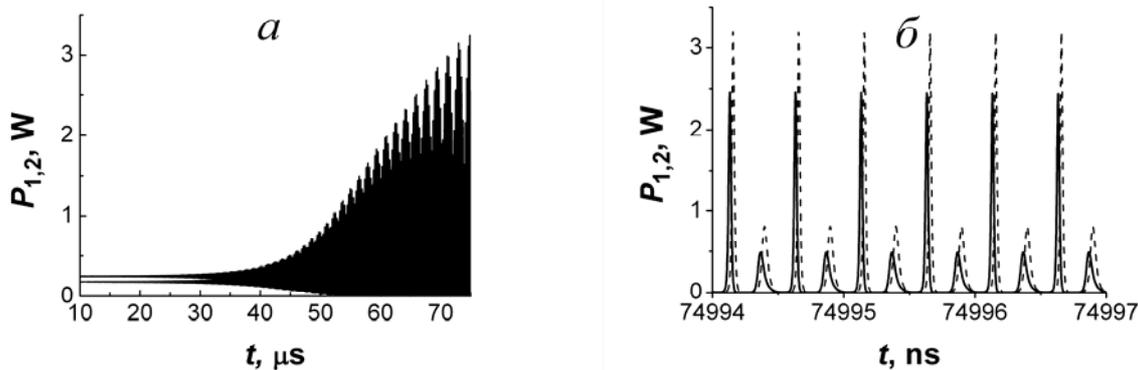


Рис.3. Динамика излучения двухчастотного ЛДВР: а) на всем интервале времени, б) вблизи конечного значения интервала. Расчет выполнен при: $\Gamma_{12} = \Gamma_{11}/10$, $\tau_{ext} = 0.5$ нс, $P_{in} = 1$ Вт

Авторы благодарят РФФИ за поддержку (грант №08-02-90007-Бел-а).

Литература

1. Beck M., Hofstetter D., Aellen T. et al. // Science. 2002. V. 295. pp. 301-304
2. Leinonen T., Morozov Yu. A., Härkönen A. et al. // IEEE Phot. Techn. Lett. 2005. V.17. № 12. pp.2508.
3. Морозов Ю. А., Нефедов И. С., Морозов М. Ю. // ФТП. 2008. V.42. № 4. pp.473.
4. Härkönen A., Rautiainen J., Leinonen T. et al. // IEEE Phot. Techn. Lett. 2007. V. 19. pp. 1550.
5. Дмитриев В. Г., Тарасов Л. В. Прикладная нелинейная оптика. / М.: Физматлит. 2004.
6. Tropper A. C., Foreman H. D., Garnache A. et al. // J. Phys. D. 2004. V.37. pp.75.

О тензоре энергии-импульса электромагнитного поля и скоростях переноса энергии и импульса в среде с дисперсией

М.В. Давидович

На основе строгого нестационарного подхода получены общие нестационарные балансные уравнения для плотностей энергии и импульса системы поле-вещество, основанные на нестационарных определениях этих плотностей с зависимостью от предыстории процесса создания поля, а также определены скорости их переноса. Показана необходимость использования формы Минковского для плотности импульса в среде и продемонстрировано выполнение законов сохранения энергии и импульса.

Введение

В электродинамике сплошных сред до настоящего времени сохраняется парадоксальное состояние, когда вот уже более ста лет нет определенности в отношении выбора правильной формы тензора энергии-импульса (ТЭИ) [1–13]. Имеется два основных определения: Минковского [1] и Абрагама [2]. Имеется также много публикаций как за определение Минковского, например, [13] и против определения Абрагама, так и, наоборот – за Абрагама и против Минковского (см., например, публикации [3–6], последние обзоры [11,12], работу [13] и литературу в них). Кроме этого есть работы, утверждающие или считающие, что указанные два определения эквивалентны (например, [3,12]), но все-таки тензор Абрагама более предпочтительный или правильный. Тем не менее, тензором Минковского тоже можно пользоваться, он часто более удобен и соответствует сплошной среде [3]. В других же публикациях тензор Минковского считается более верным. Есть ряд публикаций об экспериментальных

подтверждениях и опровержениях, причем как первого, так и второго из определений [12]. В частности, имеются работы по измерению силы Абрагама \vec{f}^A – величины, являющейся довеском к производной по времени от плотности импульса по Абрагаму $\partial_i \vec{g}^A$, в результате которого получается производная $\partial_i \vec{g}^M$ для плотности импульса по Минковскому [3]. Заметим, что все указанные эксперименты произведены для квазистационарных или нестационарных (импульсных) процессов, а объемная сила Абрагама не эквивалентна сумме сил Лоренца, действующих на электрический и магнитный токи поляризации вещества [5]. Далее (во избежание недоразумений) под электромагнитным импульсом или цугом понимаем нестационарную электромагнитную волну (спектральный волновой пакет), а под импульсом электромагнитного поля \vec{G} или моментом – интеграл по объему от плотности линейного момента системы поле-вещество \vec{g} .

Упомянутая неоднозначность породила ряд попыток определить и вывести ТЭИ по-другому, например, с использованием микроскопической электродинамики [7,8], уравнений движения вещества, или с использованием теоремы Нётер [13]. Считается, что однозначно можно определить только ТЭИ системы поле-вещество, через который находится скорость переноса полного импульса \vec{v}_i , а по отдельности указанные величины определяются неоднозначно. Между тем, неоднозначность в определении плотности импульса поля ведет к неопределенности скорости его переноса $\vec{v}_i^{(EM)}$ и скорости движения вещества $\vec{v}^{(M)}$. Также из нее следует неоднозначность силы давления электромагнитной волны на вещество.

В данной работе получены нестационарные балансные уравнения для энергии и импульса и введены нестационарные определения их плотностей, зависящие от предыстории процесса создания поля. На основе этого приведены общие выражения для скорости переноса энергии и импульса системы поле-вещество, а также для скорости переноса импульса поля и вещества.

Балансные уравнения для энергии и импульса

Традиционно плотность энергии поля в веществе определяют так: $u(\vec{r}, t) = [\vec{D}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{B}(\vec{r}, t) \vec{H}(\vec{r}, t)] / 2$, т.е. как в статике, что неверно [14–16]. Соответственно плотность импульса по Абрагаму определена в виде $\vec{g}^A = \vec{S} / c^2$, а по Минковскому – в виде $\vec{g}^M = \vec{D}(\vec{r}, t) \times \vec{B}(\vec{r}, t) = n^2 \vec{S}(\vec{r}, t) / c^2 = n^2 \vec{g}^A$, где $\vec{S}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) \times \vec{H}(\vec{r}, t)$ – вектор Пойтинга, а $n = \sqrt{\epsilon \mu}$ – показатель преломления (индекс рефракции или коэффициент замедления). В подавляющем количестве работ касающихся ТЭИ полагается, что материальные соотношения имеют вид $\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t)$, $\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \mu(\vec{r}) \vec{H}(\vec{r}, t)$, т.е. неявно предполагается отсутствия временной (частотной) дисперсии, что также строго выполнено лишь в статике. Приведенная запись соответствует неоднородной среде. В большинстве работ ϵ и μ просто числовые константы. Возьмем материальные уравнения, обобщающие форму Ландау-Лифшица [17]:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \partial_t^{-1} \partial_{\vec{r}}^{-1} (\mathcal{A}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t')), \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \partial_t^{-1} \partial_{\vec{r}}^{-1} (\mathcal{B}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \vec{H}(\vec{r}', t')). \quad (1)$$

К таким же соотношениям привод и форма Казимира [18]. Здесь введены следующие интегральные операторы:

$$\partial_t^{-1}(f(t')) = F(t) = \int_0^t f(t') dt', \quad \partial_{\vec{r}}^{-1}(\varphi(\vec{r}, \vec{r}')) = \Phi(\vec{r}) = \int_V \varphi(\vec{r}, \vec{r}') d^3 r', \quad (2)$$

где под интегралами могут стоять как скалярные, так и векторные функции, а $d^3 r' = dV'$ есть элемент объема точки истока. Рассмотрим однородные во времени процессы, в силу чего ядра в (1) зависят от разности $t - t'$, т.е. выполняется принцип причинности в форме: $\mathcal{A}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \mathcal{B}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = 0$ при $t' > t$. Во втором интеграле объем выбирается из условия $|\vec{r} - \vec{r}'| / c \leq t - t'$, т.е. опять выполняется принцип причинности. Он означает, что вклад в индукции вносят поля в точках, расположенных не далее расстояния, за которое свет проходит путь $c(t - t')$, что означает учет пространственной дисперсии (здесь всегда $t \geq t'$). Обычно пространственная дисперсия связана с гораздо меньшей областью. Ядра в (1) в общем случае тензорные и неоднородные по координатам, что соответствует неоднородным анизотропным средам. Запишем уравнения Максвелла в общей форме

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \partial_t \vec{D}(\vec{r}, t) + \vec{J}^e(\vec{r}, t), \quad -\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = \partial_t \vec{B}(\vec{r}, t) + \vec{J}^m(\vec{r}, t). \quad (3)$$

Здесь как обычно $\nabla \equiv \partial_{\vec{r}}$ означает векторный дифференциальный оператор. Уравнения (3) наиболее полные, поскольку все влияние среды (в частности, токи проводимости) учтено в материальных соотношениях. Учет электрической проводимости в форме $\vec{J}_\sigma^e(\vec{r}, t) = \sigma^e(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}, t)$ (т.е. так как для постоянного тока) возможен путем следующего представления ядра

$$\mathcal{K}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \delta(t - t') [\mathcal{K}(\vec{r}, \vec{r}') + (\sigma^e(\vec{r})/\varepsilon_0)\partial_t^{-1}] + \mathcal{K}^e(\vec{r}, \vec{r}', t - t'),$$

где $\mathcal{K}^e(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ – ядро оператора электрической восприимчивости, $\partial_t \partial_t^{-1} = I$ – единичный оператор. Далее мы считаем, что поле при временах $t < 0$ отсутствовало. Соответственно плотность энергии и импульса поля и вещества (с точностью до энергии покоя последнего) до момента $t = 0$ были равны нулю. В момент $t = t_0 = 0$ включаются источники, которые производят работу по созданию поля и изменению энергии и импульса поля и вещества. Часть произведенной энергии диссипируется в тепло $q(\vec{r}, t)$. Указанная энергия не является электромагнитной и не учитывается в балансе. Разогрев вещества в общем случае приводит к неравновесному процессу, причем разогретое вещество излучает во всем спектре, процесс является нестационарным, неравновесным и требует решения кинетического уравнения. Далее считаем процесс квазиравновесным и происходящим при постоянной температуре, т.е. полагаем интенсивности возбуждаемых полей достаточно малыми, а теплоемкость вещества достаточно большой (бесконечной).

Уравнения баланса мощности получаются традиционно путем скалярного умножения каждого из уравнений (1) на вектор другого поля и сложения с использованием тождества $\vec{a}(\nabla \times \vec{b}) - \vec{b}(\nabla \times \vec{a}) = -\nabla \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$. Здесь точкой обозначено скалярное произведение, а символом “ \times ” – векторное. Указанную точку (если не возникает недоразумений) часто будем опускать. В результате имеем

$$\nabla \cdot \vec{S}(\vec{r}, t) + [\vec{E}(\vec{r}, t)\partial_t \vec{D}(\vec{r}, t) + \vec{H}(\vec{r}, t)\partial_t \vec{B}(\vec{r}, t)] = -[\vec{E}(\vec{r}, t)\vec{J}^e(\vec{r}, t) + \vec{H}(\vec{r}, t)\vec{J}^m(\vec{r}, t)]. \quad (4)$$

В правой части (4) стоит плотность мощности, затрачиваемая источниками на создание поля. Это уравнение имеет форму $\nabla \cdot \vec{S}(\vec{r}, t) + \partial_t w(\vec{r}, t) = -[\vec{E}(\vec{r}, t)\vec{J}^e(\vec{r}, t) + \vec{H}(\vec{r}, t)\vec{J}^m(\vec{r}, t)]$, характерную для баланса [19]. Первый член есть плотность вытекающего потока мощности поля, а $\partial_t w(\vec{r}, t)$ есть плотность накапливаемой мощности поля и вещества. Чтобы подсчитать затраченную работу, указанную величину надо проинтегрировать:

$$w(\vec{r}, t) = \partial_t^{-1} [\vec{E}(\vec{r}, t')\partial_t \vec{D}(\vec{r}, t') + \vec{H}(\vec{r}, t')\partial_t \vec{B}(\vec{r}, t')]. \quad (5)$$

Именно эту величину, а не величину $[\vec{E}(\vec{r}, t)\vec{D}(\vec{r}, t) + \vec{H}(\vec{r}, t)\vec{B}(\vec{r}, t)]/2$ (как обычно принято) следует ассоциировать с $w(\vec{r}, t)$ [16]. Энергия (5), затраченная на поле и вещество, зависит от всей предыстории процесса, что для электродинамики сплошных сред естественно, тогда как для поля в вакууме этого не требуется [20]. Решая (3) совместно с (1), определим все поля во временном промежутке $(0, t)$. Это позволяет вычислить плотность диссипированной энергии $q(\vec{r}, t)$. Заметим, что диссипация связана не только с проводимостью, но и с запаздыванием поляризации (т.е. отклика в виде индукций на воздействие полей). Окончательно для плотности энергии поле-вещество имеем $e(\vec{r}, t) = w(\vec{r}, t) - q(\vec{r}, t)$. Согласно концепции Н. Умова [21] скорость переноса энергии есть $\vec{v}_e(\vec{r}, t) = \vec{S}(\vec{r}, t)/e(\vec{r}, t)$. Она определена в каждой точке для каждого момента времени. По-видимому, используя только балансные соотношения, нельзя разделить баланс мощности (энергии) на составляющие для поля и вещества.

Рассмотрим баланс импульса. Первое уравнение в (3) умножим слева векторно на $\vec{B}(\vec{r}, t)$, а второе – на $\vec{D}(\vec{r}, t)$ и вычтем одно из другого:

$$\begin{aligned} & [\vec{B}(\vec{r}, t) \times \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{D}(\vec{r}, t) \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t)] + \partial_t (\vec{D}(\vec{r}, t) \times \vec{B}(\vec{r}, t)) = \\ & = -[\vec{J}^e(\vec{r}, t) \times \vec{B}(\vec{r}, t) + \vec{D}(\vec{r}, t) \times \vec{J}^m(\vec{r}, t)] = -\vec{f}^L(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (6)$$

В правой части (6) стоит с обратным знаком сила Лоренца $\vec{f}^L(\vec{r}, t)$, действующая на сторонние токи, т.е. это сила, затрачиваемая сторонними источниками на создание импульса поля и вещества. Второй член слева в (6) есть производная плотности импульса поле-вещество по времени. Соответственно сама плотность импульса с точностью до постоянного вектора $\vec{g}_0^M(\vec{r})$ есть $\vec{g}^M(\vec{r}, t) = \vec{D}(\vec{r}, t) \times \vec{B}(\vec{r}, t)$, т.е. её следует взять в форме Минковского. Первый член в (6) представим в виде

$$\nabla \cdot \mathfrak{E}(\vec{r}, t) = \partial_{\nu'} \mathfrak{E}_{\nu'}^{\nu}(\vec{r}, t) = [\vec{B}(\vec{r}, t) \times \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{D}(\vec{r}, t) \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t)]. \quad (7)$$

Здесь $\nu = x, y, z$. Величина $\mathfrak{E}(\vec{r}, t)$ есть тензор второго ранга в трехмерном пространстве. Поэтому дивергенция от него (свертка по одному индексу) есть стоящий в правой части (7) вектор. Указанный тензор также определен с точностью до произвольного тензора, для которого $\nabla \cdot \mathfrak{E}_0(\vec{r}, t) = 0$. Поскольку при $t = t_0 = 0$ поле отсутствовало, следует наложить начальные условия $\vec{g}_0^M(\vec{r}) = 0$, $\mathfrak{E}_0(\vec{r}, 0) = 0$. При указанных условиях в любой момент времени величины $\vec{g}^M(\vec{r}, t)$ и $\mathfrak{E}(\vec{r}, t)$ определяются однозначно через решения задачи возбуждения, т.е. через поля $\vec{E}(\vec{r}, t)$ и $\vec{H}(\vec{r}, t)$ во все предыдущие моменты. При этом для определения $\vec{g}^M(\vec{r}, t)$ следует вычислить интегралы (1), а для определения $\mathfrak{E}(\vec{r}, t)$ необходимо еще решить дифференциальное уравнение (7). Для решения (7) также можно воспользоваться теоремой Гельмгольца и решать уравнение Пуассона. Таким образом, уравнение баланса записывается так:

$$\partial_{\nu'} \mathfrak{E}_{\nu'}^{\nu}(\vec{r}, t) + \partial_t g_{\nu'}^M = -f_{\nu'}^L = -\partial_t \partial_t^{-1} f_{\nu'}^L, \quad \nu' = x, y, z. \quad (8)$$

Здесь первый член есть поток компоненты ν' полного импульса. Из этого уравнения следует, что скорость переноса компоненты ν' импульса системы поле-вещество есть [19]

$$v_{i\nu'} = \partial_{\nu'} \mathfrak{E}_{\nu'}^{\nu}(\vec{r}, t) / g_{\nu'}^M, \quad (9)$$

а $g_{\nu'}^M$ – полный созданный импульс поля и вещества. Если взять объем, ограниченный поверхностью с радиусом $r = ct$, то сохраняется полный импульс поля, вещества и источника $G_{\nu'} = \partial_{\vec{r}}^{-1} g_{\nu'} = \partial_{\vec{r}}^{-1} (g_{\nu'}^M + \partial_t^{-1} f_{\nu'}^L) = 0$, поскольку поток через поверхность равен нулю. Рассмотрим импульс, переданный веществу. Очевидно, указанная передача производится посредством токов поляризации $\vec{J}_p^e = \partial_t (\vec{D} - \varepsilon_0 \vec{E}) = \sigma \vec{E} + N_p^e \partial_t \vec{p}^e$, $\vec{J}_p^m = \partial_t (\vec{B} - \mu_0 \vec{H}) = N_p^m \partial_t \vec{p}^m$. Как уже было указано, ток проводимости $\sigma \vec{E} = e \vec{v} N$, где N – число носителей заряда в единице объема, учтен в токе поляризации. Соответственно N_p^e и N_p^m – числа электрических и магнитных диполей с моментами \vec{p}^e и \vec{p}^m . Переданный веществу удельный импульс есть

$$\vec{G}_{(M)} = \partial_t^{-1} \vec{g}_{(M)}, \quad (10)$$

$$\vec{g}_{(M)}(\vec{r}, t) = \vec{J}_p^e(\vec{r}, t) \times \vec{B}(\vec{r}, t) + \vec{D}(\vec{r}, t) \times \vec{J}_p^m(\vec{r}, t).$$

Осталось найти плотность потока вещества. Для этого перепишем уравнения (3) в виде

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) &= \varepsilon_0 \partial_t \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{J}_p^e(\vec{r}, t) + \vec{J}^e(\vec{r}, t), \\ -\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) &= \mu_0 \partial_t \vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{J}_p^m(\vec{r}, t) + \vec{J}^m(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (11)$$

и запишем для этой формы уравнений Максвелла баланс импульса, умножив первое уравнение (11) слева векторно на $\mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t)$, а второе – векторно на $\varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t)$ и вычтем одно из другого:

$$\nabla \cdot \mathfrak{E}_{(EM)}(\vec{r}, t) + \partial_t \vec{g}^A(\vec{r}, t) = -\vec{f}^L(\vec{r}, t). \quad (12)$$

Здесь сила Лоренца

$$\vec{f}_{(M)}^L(\vec{r}, t) = \vec{J}_p^e(\vec{r}, t) \times \vec{B}(\vec{r}, t) + \vec{D}(\vec{r}, t) \times \vec{J}_p^m(\vec{r}, t),$$

действующая на вещество, перенесена в левую часть (12) и учтена в некоей плотности потока $\mathfrak{E}_{(EM)}$. Указанная плотность удовлетворяет дифференциальному уравнению:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathfrak{E}_{(EM)}(\vec{r}, t) &= \\ &= [\mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \times \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t)] + \vec{f}_{(M)}^L(\vec{r}, t) = \\ &= \mu_0 [\nabla \vec{H}^2(\vec{r}, t) / 2 - (\vec{H}(\vec{r}, t) \cdot \nabla) \vec{H}(\vec{r}, t)] + \\ &+ \varepsilon_0 [\nabla \vec{E}^2(\vec{r}, t) / 2 - (\vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \nabla) \vec{E}(\vec{r}, t)] + \vec{f}_{(M)}^L(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (13)$$

Оценим суть баланса (12). Плотность Абрагама $\vec{g}^A(\vec{r}, t)$ есть собственная плотность электромагнитного импульса поля. Она создается первичными (сторонними) источниками и вторичными источниками (токами поляризации вещества), определяющими $\mathfrak{E}_{(EM)}(\vec{r}, t)$. При отсутствии источников (т.е. при

$\vec{f}^L = 0$) уравнение (12) есть типичный закон сохранения. Следовательно, тензорная величина $\mathfrak{E}_{(EM)}(\vec{r}, t)$ определяет плотности потоков компонент собственного импульса поля. Она также определена с точностью до некоторого тензора $\mathfrak{E}_{(EM)}^{(0)}(\vec{r}, t)$, дивергенция которого равна нулю, и при начальном условии для него $\mathfrak{E}_{(EM)}^{(0)}(\vec{r}, 0) = 0$. Поток импульса вещества определен тензором $\mathfrak{E}_{(M)}(\vec{r}, t) = \mathfrak{E}(\vec{r}, t) - \mathfrak{E}_{(EM)}(\vec{r}, t)$. Теперь можно определить скорости переноса собственного импульса поля и вещества соответственно:

$$\begin{aligned} v_{iv'}^{(em)} &= \partial_v \mathfrak{E}_{(EM)v'}^v(\vec{r}, t) / g_{v'}^A(\vec{r}, t), \\ v_{iv'}^{(M)} &= \partial_v \mathfrak{E}_{(M)v'}^v(\vec{r}, t) / g_{(M)v'}(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (14)$$

Для преобразования (13) было использовано векторное тождество $\nabla(\vec{a} \cdot \vec{b}) = (\vec{a} \cdot \nabla)\vec{b} + (\vec{b} \cdot \nabla)\vec{a} + \vec{a} \times \nabla \times \vec{b} + \vec{b} \times \nabla \times \vec{a}$, которое при $\vec{a} = \vec{b}$ принимает вид $\nabla \vec{a}^2 = 2(\vec{a} \cdot \nabla)\vec{a} + 2\vec{a} \times \nabla \times \vec{a}$. Аналогично для преобразования введенных тензоров, например, тензора $\mathfrak{E}(\vec{r}, t)$, можно использовать векторно-тензорное тождество

$$\begin{aligned} \vec{a} \times (\nabla \times \vec{b}) + \vec{b} \times (\nabla \times \vec{a}) &= \\ = -\nabla \cdot [\mathfrak{E}(\vec{a}\vec{b}) - \vec{a} \otimes \vec{b} - \vec{b} \otimes \vec{a}] + \vec{a}(\nabla \cdot \vec{b}) + \vec{b}(\nabla \cdot \vec{a}). \end{aligned}$$

Для одинаковых векторов оно приобретает форму

$$2\vec{a} \times (\nabla \times \vec{a}) = \nabla \cdot [\mathfrak{E}\vec{a}^2 - 2\vec{a} \otimes \vec{a}] + 2\vec{a}(\nabla \cdot \vec{a}).$$

Для вакуума тензор $\mathfrak{E}(\vec{r}, t)$ равен максвелловскому тензору напряжений $\mathfrak{E}_{v'}^v$, взятому с обратным знаком. Он также может быть преобразован с учетом того, что согласно (3)

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) &= -\partial_t^{-1}(\nabla \cdot \vec{J}^e(\vec{r}, t')) = \partial_t^{-1}(\partial_t \rho^e(\vec{r}, t')) = \rho^e(\vec{r}, t), \\ \nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) &= -\partial_t^{-1}(\nabla \cdot \vec{J}^m(\vec{r}, t')) = \partial_t^{-1}(\partial_t \rho^m(\vec{r}, t')) = \rho^m(\vec{r}, t), \end{aligned}$$

поскольку сторонние источники удовлетворяют уравнению непрерывности (закону сохранения зарядов): $\nabla \cdot \vec{J}^e(\vec{r}, t) + \partial_t \rho^e(\vec{r}, t) = 0$, $\nabla \cdot \vec{J}^m(\vec{r}, t) + \partial_t \rho^m(\vec{r}, t) = 0$. Так как сторонних магнитных зарядов нет, т.е. $\rho^m(\vec{r}, t) = 0$, плотность стороннего магнитного тока является соленоидальной и может быть представлена как ротор от плотности некоторого электрического тока.

Итак, если плотность импульса определена по Минковскому, в недиспергирующей среде она есть плотность субстанции поле-вещество, а скорость ее переноса есть скорость фазовая. Её обобщение на диспергирующие среды приводит к скорости переноса (9), которая суть скорость переноса полного импульса поле-вещество. В этом случае для полного определения всех величин следует строго решать нестационарную задачу возбуждения, а все рассмотренные выше величины зависят от предыстории процесса, т.е. могут сложным образом зависеть от времени. Следует заметить, что полученные локальные (дифференциальные) балансные соотношения могут быть записаны в виде интегральных соотношений для некоторого объема V . Тогда интегралы от u и \vec{g}^M по указанному объему представляют собой соответственно полную энергию U и полный импульс \vec{G}^M этого объема, которые сохраняются в смысле глобального закона сохранения. Может быть два случая. 1) В объеме есть источники поля. Тогда балансы полной энергии и импульса представляют собой неоднородные балансные соотношения, в правые части которых входят величины, соответствующие производству энергии и импульса в объеме. Отрицательное производство энергии означает диссипацию. 2) В объеме не было источников до анализируемого момента времени t . В этом случае источники расположены вне объема, и в качестве момента t_0 можно взять момент входа поля в объем. В этом случае энергия и импульс в объеме сохраняются в том смысле, что величина $\partial_t(U + Q)$ в каждый момент времени равна вытекаемой из объема мощности, а изменение полного импульса объема равно вытекаемому из него импульсу. В случае стационарного (мономатического) во времени поля или волны для ряда простых законов дисперсии можно получить конкретные виды указанных величин. В этом случае при предельном переходе от квазистационарного возбуждения к стационарному усредненные за период плотности “забывают свои начальные значения”, т.е. перестают от них зависеть, а электромагнитный процесс выходит на стационарные значения своих величин. Для вакуума все приведенные величины ТЭИ, плотности энергии и импульса совпадают с формой Абрагама. Заметим, что в нашем случае все величины определены однозначно. Так, решение

дифференциальных уравнений $\nabla \cdot \underline{\mathcal{E}}_0(\vec{r}, t) = 0$ с нулевыми начальными условиями дает нулевые компоненты тензора $\underline{\mathcal{E}}_0(\vec{r}, t)$.

Примеры для монохроматических и квазимонохроматических волн

В работе [22] приведенные выше результаты применены для плоской монохроматической волны в среде с дисперсией, обусловленной проводимостью, а также и к задаче от дифракции плоской квазимонохроматической волны (цуга) на магнитодиэлектрической пластине. В первом случае получены выражения для плотности энергии и импульса для закона дисперсии

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon' - j\sigma / (\varepsilon_0 \omega) \quad (15)$$

при магнитной проницаемости $\mu = const$. В этом случае показано, что плотность импульса следует определять по Минковскому, а плотность энергии определяется через величины ε' и μ как в статике. При этом скорость переноса энергии и импульса совпадает с фазовой скоростью. Групповая же скорость может превышать скорость света в вакууме. В случае дифракции квазимонохроматического цуга плоской электромагнитной волны на пластине показано выполнение полного закона сохранения импульса поле-вещество. Рассмотрен случай как согласованной (например, с помощью просветляющего слоя) диэлектрической пластины без потерь, а также и согласованной пластины с $\varepsilon' = \mu$ (stealth). Обсужден пример из [4] и показано, что для формы Абрагама баланс импульса не выполняется, а для формы Минковского он верен.

Литература

1. Minkowski H., Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. 1908. V. 53. pp.11.
2. Abraham M., Rendiconti Circolo Matematico di Palermo. 1909. V. 28. pp. 1.
3. Гинзбург В.Л. // УФН. 1973. Т. 110. С. 309.
4. Скобельцын Д.В.// УФН. 1973. Т. 110. С. 253.
5. Гинзбург В.Л., Угаров В.А. // УФН. 1976. Т. 118. С. 175.
6. Brevik I. // Mat.Phys. Medd. Dan. Vid. Selsc. 1970. V. 37. No. 13. pp. 1.
7. de Groot S., Suttorp L. // Physica. 1968. V. 38. pp. 84.
8. де Грот С.Р., Сатторп Л.Г. Электродинамика. М: Наука, 1982.
9. Скобельцын Д.В. // УФН.1977. Т. 122. pp. 295.
10. Гинзбург В.Л. // УФН. 1977. Т. 122. pp. 325.
11. Leonhardt U. // Nature. 2006. V. 444. pp. 823.
12. Pfeifer R.N., Nieminen T.A., Heckenberg N.R., et al. // Rev. Mod. Phys. 2007. V. 79. pp. 197.
13. Obukhov Yu.N. // Annalen der Physik. 2008. № 8. P.1.
14. Давидович М.В. // УФН. 2009. Т. 179. pp. 443.
15. Ахиезер А.И., Ахиезер И.А. Электромагнетизм и электромагнитные волны. М: Высшая школа, 1985.
16. Давидович М.В. // Письма в ЖТФ 2006. Т. 32. Вып. 22. С. 53.
17. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
18. Виноградов А.П. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 363.
19. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике (Т.6. Электродинамика). М.: Мир, 1966.
20. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: ИЛ, 1956.
21. Umov N.F. Beweg-Gleich. Energie in contin. Kopern. Zeitschrif d. Math. und Phys. 19, Slomilch, 1874.
22. Davidovich M.V. On conservation laws for electromagnetic field energy and momentum in media and for plane wave diffraction on conducting medium plate // Modeling in Applied Electromagnetics and Electronics. Saratov University Press. 2009. Issue 9. P. 13.

Фотолюминесценция наночастиц CdS

Е.К. Волкова, В.И. Кочубей

В последние годы большое внимание уделяется изучению нанообъектов. Это связано с тем, что наночастицы обладают уникальными свойствами, которые позволяют активно их применять в различных областях медицины и технике. Одним из применений анизотропных наночастиц может быть их использование для генерации второй гармоники излучения, например, в ИК визуализаторах. Для таких применений необходим синтез наночастиц с гексагональной структурой. В настоящее время неизвестно меняется ли атомная структура наночастиц сульфида кадмия от метода синтеза. Многочисленные рентгенографические исследования структуры частиц сульфида кадмия показали, что можно выделить два основных типа [4]:

1. пленка или порошок сульфида кадмия представляет собой смесь кристаллитов или доменов кубической и гексагональной фаз;

2. структура частиц сульфида кадмия не является кристаллической структурой вюрцита или сфалерита, а представляет собой неупорядоченную плотноупакованную (так называемую политипную) структуру.

Целью данной работы является получение систем с упорядоченным анизотропным распределением наночастиц для изучения коллективных эффектов.

Для получения свободных наночастиц CdS малого размера в настоящей работе осуществлялся синтез при термическом нагреве из пивалата кадмия и элементарной серы растворенных в ортоксилоле. Для этого отмеряли нужные объемы растворов $\text{Cd}(\text{piv})_2$ и S и при 120°C нагревали 4-4,5 часа в термостате. Раствор из практически бесцветного стал желтым, что свидетельствует о поглощении CdS.

Образование CdS и малость размеров кластеров контролировалось по появлению рамановского рассеяния, что характерно именно для наночастиц и не проявляется для исходных растворов и макрообразований. Ввиду малости концентрации полученных частиц CdS для более полного исследования и предотвращения роста крупных частиц полученные наночастицы высаживались на оксидный носитель в качестве которого использовался Al_2O_3 . Нанесенные частицы характеризовались методом EXAFS. Для регистрации расстояний Cd-Cd в наночастицах спектры EXAFS снимались при температуре жидкого азота. Метод EXAFS показал, что CdS нанесенный на Al_2O_3 сохраняет свою структуру. Из положений пиков на кривой модуля Фурье-трансформанты спектра EXAFS можно сделать вывод о формировании гексагональной структуры.

Оптический спектр поглощения раствора CdS имеет явно выраженный сдвиг в коротковолновую область. Наличие выраженных экситонных пиков свидетельствует об узком распределении частиц по размерам. По виду спектров и по положению экситонных пиков поглощения можно оценить размер образующихся частиц в процессе синтеза (на рис. 2 пик 3.6 эВ - max экситонного поглощения). Используя формулу [2,3]:

$$\Delta E = E - E^{bulk} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} - \frac{0,248e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right]$$

где E – экспериментально найденное значение ширины запрещенной зоны наночастиц CdS (экситонное поглощение), m_e , m_h – эффективные массы электрона и дырки, ϵ – относительная диэлектрическая постоянная, можно получить, что размер кластеров в образце менее 3 нм.

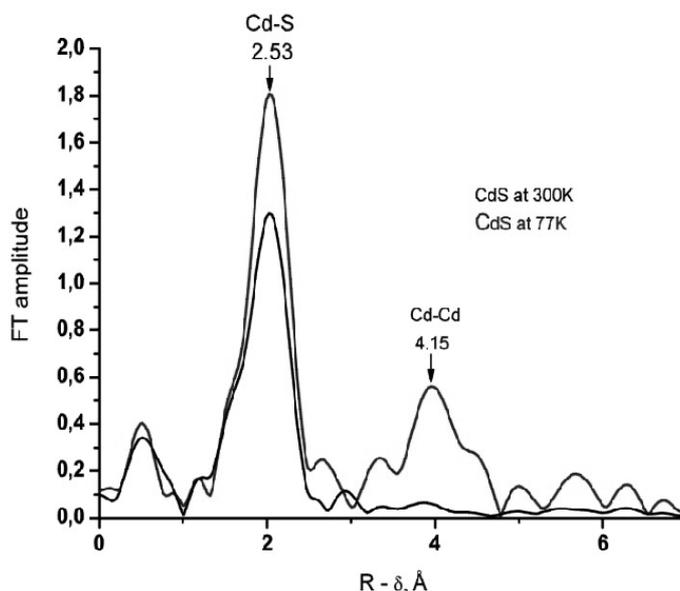


Рис. 1. Положение пиков от двух координационных сфер по спектрам EXAFS.

Как видно из рис. 2, при увеличении концентрации S в спектре поглощения появляются полосы в длинноволновой области, что свидетельствует о том, что происходит агрегация наночастиц (например, пик от двух агрегированных частиц в области 3.02 эВ). При разбавлении раствора CdS (Cd:S=2:3) пик в спектре поглощения смещается в коротковолновую область (3.69 эВ), это говорит о том, что в растворе, при большой концентрации, проявляется эффект коллективного взаимодействия между частицами CdS.

При нанесении CdS на носитель Al_2O_3 спектр поглощения смещается в длинноволновую область (рис.3), появляются дополнительные экситонные пики поглощения. Можно сделать вывод, что наночастицы объединяются между собой, происходит их агрегация.

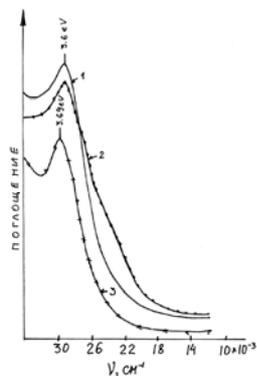


Рис. 2 Оптический спектр поглощения раствора CdS 1 - Cd:S= 2:3, 2 - Cd:S= 1:1, 3 - р-р 1 разбавленный в 2 раза

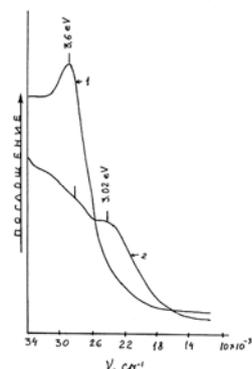


Рис.3. UV-VIS спектры 1 - раствора CdS; Cd:S= 2:3 2 - 0.8%CdS/Al₂O₃

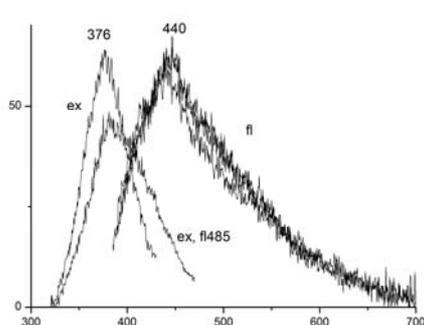


Рис.4

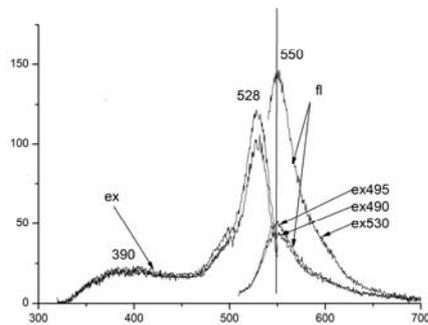


Рис.5

Спектры люминесценции (fl) и возбуждения (ex) раствора наночастиц CdS (Cd:S= 2:3)

Из анализа полученных спектров люминесценции (рис.4,5) следует, что спектры образцов имеют две полосы люминесценции с максимумами 440 и 550 нм, которые возбуждаются в разных областях спектра.

Как видно из рис. 4,5, спектры возбуждения имеют 2 полосы с максимумами 376 и 390 нм, при этом возбуждение на 376 нм даёт больший вклад, чем на 390 нм. Полосы возбуждения расположены в длинноволновой области относительно края поглощения CdS. Это говорит о том, что люминесценция происходит на локальных дефектах наночастиц. Можно предположить, что сильная деформация частиц происходит из-за того, что центрами люминесценции в CdS служат примесно-вакансионные диполи. Наиболее вероятно наличие поверхностных дефектов, связанных с избытком Cd и недостатком S. Это соответствует анализу поведения люминесценции наночастиц CdSe [5] и влияния окружения наночастиц на поверхностные дефекты. Кроме того, исследования люминесценции наночастиц CdS в полимере при его набухании [6] также показывает сильное влияние поверхностных дефектов на люминесценцию.

Природа низкоэнергетической полосы возбуждения 528 нм (рис.5) в настоящее время не ясна, и требует дальнейшего исследования. Она может объясняться наличием глубоко расположенных точечных дефектов.

Выводы

Разработана методика синтеза изолированных наночастиц CdS в растворе ортоксилота. Спектральными методами показано наличие гексагональной структуры частиц. Размер наночастиц не превышает 3 нм. Показано, что люминесценция образцов связана с наличием дефектов структуры наночастиц.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ, гранты 09-03-00369, 08-02-00404-а

Литература

1. Иванова Н. И., Руделев Д.С., Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. ун-та., сер. 2 химия. 2001. Т.42. №6.
2. Brus L. E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. pp. 4403.
3. Kayanuma Y. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. pp. 7253.
4. А.С. Ворох А.А. Ремпель // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. No 1.
5. S.R.Cordero, P.J. Carson, R.A.Estabrook, et al. // J. Phys. Chem. B 2000. V. 104. pp. 12137-12142.
6. Походенко В.Д., Кучмий С.Я., Коржак А.В. и др. // Теоретическая и экспериментальная химия.1996. Т.32. №2. С.102-106.

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИСТЕМ

Адиабатическое описание примесных состояний квантовой точки в сильном магнитном поле

С.И. Виноцкий, А.А. Гусев, О. Чулуунбаатар, В.Л. Дербов, Э.М. Казарян, А.А. Саркисян

В рамках приближения эффективной массы и адиабатического представления, реализованного с помощью метода конечных элементов, исследована зависимость энергии связи примесных состояний квантовой точки в GaAs-полупроводнике от величины магнитного поля и радиуса ограничивающих потенциалов сферического гармонического осциллятора или бесконечно высокой стенки. Представлены верхние и нижние оценки и сходимость по числу базисных функций энергии связи основного примесного состояния в зависимости от величины магнитного поля в цилиндрических и сферических координатах. Указаны возможность получения оценок энергии связи по теории возмущений и перспективы применения метода.

Введение

Наряду с экситонными состояниями в квантовой точке (КТ) могут реализовываться примесные системы [1]. При этом, если приложенное на КТ магнитное поле является доминирующим, то можно предположить, что наряду с незначительным влиянием кулоновского взаимодействия в поперечной к полю плоскости, влияние стенок КТ также можно считать несущественным. Иначе говоря, в рамках приближения эффективной массы можно воспользоваться адиабатическим приближением. Специфику применения адиабатического метода можно продемонстрировать на примере КТ, в центре которой находится водородоподобная примесь, при наличии сильного магнитного поля. В данной работе с помощью численных алгоритмов и программ [2,3], реализующих адиабатический метод и метод конечных элементов, исследуются основные характеристики модели сферически симметричной КТ с ограничивающими потенциалами сферического гармонического осциллятора и бесконечно высокой стенки при наличии однородного магнитного поля.

Формулировка задачи

В приближении эффективной массы уравнение Шредингера для примесного электрона, находящегося под действием сильного магнитного поля, в сферически симметричной квантовой точке (КТ) имеет вид

$$\left\{ \frac{1}{2\mu} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U(r) - \frac{qe^2}{\kappa r} \right\} \Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где q – кулоновский заряд, κ – диэлектрическая проницаемость (для GaAs $q=1$, $\kappa=13.18$), $\mu = \beta m_e$ – эффективная масса электрона, (для GaAs $\beta = 0,067$). Для модели А: $U(r)$ – параболический ограничивающий потенциал с частотой ω (для стандартного закона дисперсии), определяемой с помощью квантовой вириальной теоремы:

$$U(r) \equiv U_A(r) = \frac{\mu\omega^2 r^2}{2}, \quad \omega = \gamma_{r_0} \frac{\hbar}{\mu r_0^2}, \quad (2)$$

r_0 – радиус КТ, γ_{r_0} – подгоночный параметр (для примера, рассмотренного ниже, $\gamma_{r_0} = 1$). Для сравнения также используем модель Б с ограничивающим потенциалом $U(r)$ бесконечно высокой стенки

$$U(r) \equiv U_B(r) = \{0, 0 \leq r < r_0; +\infty, r \geq r_0\}. \quad (3)$$

Выберем направление оси z вдоль магнитного поля \vec{H} и компоненты вектор-потенциала \vec{A} в виде $\vec{A} \{A_\varphi = \frac{H\rho}{2}, A_z = A_\rho = 0\}$, тогда уравнение (1) примет вид:

1) в цилиндрических координатах (ρ, z, φ)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{i\hbar\bar{\omega}_H}{2} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\mu\bar{\omega}_H^2 \rho^2}{8} + \frac{\mu\omega^2 (\rho^2 + z^2)}{2} - \frac{qe^2}{\kappa\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right\} \Psi = E\Psi, \quad (4)$$

2) в сферических координатах $(r, \eta = \cos \theta, \varphi)$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial \eta} (1-\eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{1}{1-\eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right) - \frac{i\hbar\bar{\omega}_H}{2} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\mu\bar{\omega}_H^2 r^2 (1-\eta^2)}{8} + \frac{\mu\omega^2 r^2}{2} - \frac{qe^2}{\kappa r} \right) \Psi = E\Psi, \quad (5)$$

где $\bar{\omega}_H = |e|H/(\mu c) = \omega_H/\beta$ – эффективная циклотронная частота выражается через стандартную циклотронную частоту $\omega_H = |e|H/(m_e c)$.

Перейдём к новым независимым переменным $\bar{\rho} = \rho/a_B^*$, $\bar{z} = z/a_B^*$ и введём обозначения для энергии $\bar{E} = E/(2Ry^*)$, радиуса КТ $\bar{r}_0 = r_0/a_B^*$ и частоты ограничивающего потенциала $\bar{\omega} = \gamma_{r_0}/(r_0/a_B^*)^2 = \gamma_{r_0}/\bar{r}_0^2$, где приведённые атомные единицы $a_B^* = \hbar^2/(e^2\mu) = \hbar^2 k/(e^2\mu) = (k/\beta)a_B$, $Ry^* = (\beta/k^2) \cdot Ry$ выражаются через стандартные $a_B = \hbar^2/(e^2 m_e)$, $Ry = m_e e^4/\hbar^2 = e^2/a_B$ ($a_B^* = 102 \text{ \AA}$, $Ry^* = 5.2 meV$). Далее введём безразмерный параметр $\bar{\gamma} = H/\bar{H}_0$, характеризующий напряженность магнитного поля H в единицах эффективной напряженности магнитного поля $\bar{H}_0 = (\mu/(m_e k))^2 H_0 = (\beta/k)^2 H_0$, где $H_0 = m_e^2 e^3 c/\hbar^3 = 2.35 \cdot 10^9 \text{ Гс} = 2.35 \cdot 10^5 \text{ Т}$ ($1\text{Т} = 10^4 \text{ Гс}$), т.е. ($\bar{H}_0 = 6T$). В приведенных атомных единицах $\bar{\gamma}$ дается формулой $\bar{\gamma} = \hbar\bar{\omega}_H/(2Ry^*) = a_B^{*2}/a_H^{*2} = a_B^{*2}/a_H^2 = (k/\beta)^2 \gamma$, где $a_H^* = \sqrt{\hbar/(\mu\bar{\omega}_H)} = \sqrt{\hbar c/(|e|c)} = a_H = \sqrt{\hbar/(\mu\omega_H)}$ – магнитная длина, т.е. $a_H^*/a_B^* = 1/\sqrt{\bar{\gamma}}$ (и $\bar{\gamma}/\gamma \approx 38697$).

В этих обозначениях уравнения (4), (5), для компоненты при фиксированном значении магнитного квантового числа m и четности $\sigma = \pm 1$, $\Psi_i^{Em\sigma}(\bar{\rho}, \bar{z}) = \sqrt{2\pi} \exp(-im\varphi)\Psi$, $\Psi_i^{Em\sigma}(\bar{\rho}, \bar{z}) = \sigma\Psi_i^{Em\sigma}(\bar{\rho}, -\bar{z})$ или $\Psi_i^{Em\sigma}(\eta, \bar{r}) = \sqrt{2\pi} \exp(-im\varphi)\Psi$, $\Psi_i^{Em\sigma}(\eta, \bar{r}) = \sigma\Psi_i^{Em\sigma}(-\eta, \bar{r})$, соответственно, в цилиндрической 1) и сферической 2) параметризациях принимают вид:

$$\{H_1(\bar{\rho}) + H_2(\bar{z}) + 2V(\bar{\rho}, \bar{z}) - 2\bar{E}\}\Psi(\bar{\rho}; \bar{z}) = 0, \quad (6)$$

$$H_1(\bar{\rho}) = -\frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}} \bar{\rho} \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}} + \bar{\gamma}m + \frac{1}{4}\bar{\gamma}^2 \bar{\rho}^2 + \bar{\omega}^2 \bar{\rho}^2, \quad (7)$$

$$H_2(\bar{z}) = -\frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2} + \bar{\omega}^2 \bar{z}^2, \quad V(\bar{\rho}, \bar{z}) = -\frac{q}{\sqrt{\bar{\rho}^2 + \bar{z}^2}}. \quad (8)$$

$$(H_1(\eta, \bar{r}) + H_2(\bar{r}) + 2V(\bar{r}) - 2\bar{E})\Psi(\bar{r}, \eta) = 0, \quad (9)$$

$$\bar{r}^2 H_1(\eta, \bar{r}) = -\frac{\partial}{\partial \eta} (1-\eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{m^2}{1-\eta^2} + 2p m + p^2 (1-\eta^2), \quad (10)$$

$$H_2(\bar{r}) = -\frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{r}^2 \frac{\partial}{\partial \bar{r}} + \bar{\omega}^2 \bar{r}^2, \quad p = \bar{\gamma} \bar{r}^2/2, \quad V(\bar{r}) = -\frac{q}{\bar{r}}. \quad (11)$$

Решения задач дискретного спектра подчиняются соответствующему условию нормировки

$$\int_{-\bar{z}_{\max}}^{\bar{z}_{\max}} \int_0^{\infty} |\Psi(\bar{\rho}, \bar{z})|^2 \bar{\rho} d\bar{\rho} d\bar{z} = 1. \quad (12)$$

$$\int_0^{\bar{r}_{\max}} \int_{-1}^1 |\Psi(\bar{r}, \eta)|^2 \bar{r}^2 d\eta d\bar{r} = 1. \quad (13)$$

Решение задач (6), (12) и (9), (13) ищем в виде разложений

$$\Psi_i^{Em\sigma}(\bar{\rho}, \bar{z}) = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \Phi_j^{m\sigma}(\bar{\rho}; \bar{z}) \chi_j^{(m\sigma i)}(E, \bar{z}) \quad (14)$$

$$\Psi_i^{Em\sigma}(\bar{r}, \eta) = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \Phi_j^{m\sigma}(\eta; \bar{r}) \chi_j^{(m\sigma i)}(E, \bar{r}). \quad (15)$$

по базисным функциям $\Phi_j^{m\sigma}$ – решениям соответствующих задач на собственные значения для быстрых подсистем

$$\left\{ H_1 - \frac{2q}{\sqrt{\bar{\rho}^2 + \bar{z}^2}} \right\} \Phi_i(\bar{\rho}; \bar{z}) = \bar{E}_i(\bar{z}) \Phi_i(\bar{\rho}; \bar{z}) \quad (16)$$

$$\{r^2 H_1\} \Phi_i(\eta; \bar{r}) = \bar{E}_i(\bar{r}) \Phi_i(\eta; \bar{r}) \quad (17)$$

с условиями ортонормировки

$$\left\langle \Phi_i(\bar{\rho}; \bar{z}) \mid \Phi_j(\bar{\rho}; \bar{z}) \right\rangle_{\bar{\rho}} = \int_0^\infty \Phi_i(\bar{\rho}; \bar{z}) \Phi_j(\bar{\rho}; \bar{z}) \bar{\rho} d\bar{\rho} = \delta_{ij}. \quad (18)$$

$$\left\langle \Phi_i(\eta; \bar{r}) \mid \Phi_j(\eta; \bar{r}) \right\rangle_{\eta} = \int_{-1}^1 \Phi_i(\eta; \bar{r}) \Phi_j(\eta; \bar{r}) d\eta = \delta_{ij}. \quad (19)$$

Подставляя разложение (14) в уравнение (6) с учетом (16), получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) второго порядка относительно искомого вектора $\mathcal{K}^{(i)}(\bar{z}) = \{\mathcal{K}_j^{(im\sigma)}(\bar{z})\}_{j=1}^{j_{\max}}$:

$$\left(-\mathbf{I} \frac{d^2}{d\bar{z}^2} + \mathbf{U}(\bar{z}) + \mathbf{Q}(\bar{z}) \frac{d}{d\bar{z}} + \frac{d\mathbf{Q}(\bar{z})}{d\bar{z}} \right) \mathcal{K}^{(i)}(\bar{z}) = 2\bar{E}_i \mathbf{I} \mathcal{K}^{(i)}(\bar{z}). \quad (20)$$

Здесь $\mathbf{U}(\bar{z}) = \mathbf{U}(-\bar{z})$ и $\mathbf{Q}(\bar{z}) = -\mathbf{Q}(-\bar{z})$ матрицы размерностью $j_{\max} \times j_{\max}$:

$$\mathbf{U}_{ij}(\bar{z}) = \frac{\mathbf{E}_i(\bar{z}) + \mathbf{E}_j(\bar{z})}{2} \delta_{ij} + \bar{\omega}^2 \bar{r}^2 \delta_{ij} + \mathbf{H}_{ij}(\bar{z}), \quad (21)$$

$$\mathbf{H}_{ij}(\bar{z}) = \mathbf{H}_{ji}(\bar{z}) = \int_0^\infty \frac{\partial \Phi_i(\bar{\rho}; \bar{z})}{\partial \bar{z}} \frac{\partial \Phi_j(\bar{\rho}; \bar{z})}{\partial \bar{z}} \bar{\rho} d\bar{\rho},$$

$$\mathbf{Q}_{ij}(\bar{z}) = -\mathbf{Q}_{ji}(\bar{z}) = -\int_0^\infty \Phi_i(\bar{\rho}; \bar{z}) \frac{\partial \Phi_j(\bar{\rho}; \bar{z})}{\partial \bar{z}} \bar{\rho} d\bar{\rho}.$$

Решения дискретного спектра подчиняются условиям

$$\lim_{\bar{z} \rightarrow \pm\infty} \mathcal{K}^{(i)}(\bar{z}) = 0 \rightarrow \mathcal{K}^{(i)}(\pm \bar{z}_{\max}) = 0, \quad \int_{-\bar{z}_{\max}}^{\bar{z}_{\max}} \left(\mathcal{K}^{(i)}(\bar{z}) \right)^T \mathcal{K}^{(j)}(\bar{z}) d\bar{z} = \delta_{ij}. \quad (22)$$

Аналогично, подставляя разложение (9) в уравнение (17) с учетом (15), получаем систему ОДУ относительно неизвестного вектора $\mathcal{X}^{(i)}(\bar{r}) = \{\mathcal{X}_j^{(im\sigma)}(\bar{r})\}_{j=1}^{j_{\max}}$:

$$\left(-\frac{1}{\bar{r}^2} \mathbf{I} \frac{d}{d\bar{r}} \bar{r}^2 \frac{d}{d\bar{r}} + \frac{\mathbf{U}(\bar{r})}{\bar{r}^2} + \mathbf{Q}(\bar{r}) \frac{d}{d\bar{r}} + \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{d\bar{r}^2 \mathbf{Q}(\bar{r})}{d\bar{r}} \right) \mathcal{X}^{(i)}(\bar{r}) = 2\bar{E}_i \mathbf{I} \mathcal{X}^{(i)}(\bar{r}), \quad (23)$$

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow 0} \bar{r}^2 \left(\mathbf{I} \frac{d}{d\bar{r}} - \mathbf{Q}(\bar{r}) \right) \mathcal{X}^{(i)}(\bar{r}) = 0. \quad (24)$$

Здесь $\mathbf{U}(r)$ и $\mathbf{Q}(r)$ матрицы размерности $j_{\max} \times j_{\max}$:

$$U_{ij}(\bar{r}) = \frac{E_i(\bar{r}) + E_j(\bar{r})}{2} \delta_{ij} - 2q\bar{r} \delta_{ij} + \bar{r}^2 H_{ij}(\bar{r}) + (\bar{\omega})^2 \bar{r}^4,$$

$$H_{ij}(\bar{r}) = H_{ji}(\bar{r}) = \int_{-1}^1 \frac{\partial \Phi_i(\eta; \bar{r})}{\partial \bar{r}} \frac{\partial \Phi_j(\eta; \bar{r})}{\partial \bar{r}} d\eta, \quad (25)$$

$$Q_{ij}(\bar{r}) = -Q_{ji}(\bar{r}) = -\int_{-1}^1 \Phi_i(\eta; \bar{r}) \frac{\partial \Phi_j(\eta; \bar{r})}{\partial \bar{r}} d\eta.$$

Решения дискретного спектра подчиняются асимптотическим граничным условиям и условиям ортонормировки для модели А

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow \infty} \bar{r}^2 \mathcal{X}^{(i)}(\bar{r}) = 0 \rightarrow \mathcal{X}^{(i)}(\bar{r}_{\max}) = 0, \quad \int_0^{\bar{r}_{\max}} \bar{r}^2 \left(\mathcal{X}^{(i)}(\bar{r}) \right)^T \mathcal{X}^{(j)}(\bar{r}) d\bar{r} = \delta_{ij}, \quad (26)$$

а для модели Б значения $\bar{r}_{\max} = \bar{r}_0$ и $\bar{\omega}^* = 0$.

Асимптотические состояния

Для модели А движение по быстрой поперечной переменной $\bar{\rho}$ задачи 1) в поле кругового

гармонического осциллятора с приведенной частотой $\bar{\Omega}$, в частности $\bar{\Omega} = \sqrt{\bar{\gamma}^2 + 4\bar{\omega}^2}$, описывается уравнением

$$H_1 \Phi_j(\bar{\rho}) = \left\{ -\frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}} \bar{\rho} \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}} + \frac{m^2}{\bar{\rho}^2} + \text{sign}(q) \bar{\gamma} m + \frac{1}{4} \bar{\Omega}^2 \bar{\rho}^2 \right\} \Phi_j(\bar{\rho}) = 2\bar{E}_j^{\rho A} \Phi_j(\bar{\rho})$$

с решением, заданном в аналитическом виде через обобщенные полиномы Лаггера,

$$\Phi_j(\bar{\rho}) = \sqrt{\frac{\bar{\Omega}(j-1)!}{(j-1+|m|)!}} \exp\left(-\frac{\bar{\Omega}\bar{\rho}^2}{4}\right) \left(\frac{\bar{\Omega}\bar{\rho}^2}{2}\right)^{|m|/2} L_{j-1}^{|m|}\left(\frac{\bar{\Omega}\bar{\rho}^2}{2}\right)$$

и энергией $2\bar{E}_j^{\rho A}(\bar{\Omega}) = (\bar{\Omega}(2n_\rho + 1 + |m|) - \text{sign}(q)\bar{\gamma}m)$, $n_\rho = j-1 = 0, 1, 2, \dots$

Для модели А асимптотики базисных функций задач 1) и 2), т.е. (16), (18) и (17), (19), соответственно, задаются предельными соотношениями

$$\Phi_j(\bar{\rho}; \bar{z} \rightarrow \infty) = \Phi_j(\bar{\rho}), \quad \bar{E}_j(\bar{z} \rightarrow \infty) = 2\bar{E}_j^{\rho A}(\bar{\Omega}),$$

$$\bar{r}^{-1} \Phi_j(\bar{\eta}; \bar{r} \rightarrow \infty, \bar{\omega} = 0) = \Phi_j(\bar{\rho}, \bar{\omega} = 0), \quad \bar{r}^{-2} \bar{E}_j(\bar{r} \rightarrow \infty, \bar{\omega} = 0) = 2\bar{E}_j^{\rho A}(\bar{\gamma}, \bar{\omega} = 0).$$

Для модели Б в задаче 2 параметрические базисные функции заданы на интервале $0 \leq \bar{r} \leq \bar{r}_0$, т.е. асимптотические значения задаются в точке $\bar{r} = \bar{r}_0$:

$$\Phi_j(\bar{\eta}; \bar{r} = \bar{r}_0), \quad \bar{E}_j(\bar{r} = \bar{r}_0).$$

Движение по медленной продольной переменной \bar{z} задачи 1) в поле одномерного гармонического осциллятора с приведенной частотой $\bar{\omega}$ описывается уравнением

$$H_2 \chi_i^{(0)}(\bar{z}) = \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2} + \frac{1}{2} \bar{\omega}^2 \bar{z}^2 \right\} \chi_i^{(0)}(\bar{z}) = 2\bar{E}_i^z \chi_i^{(0)}(\bar{z})$$

с решением, заданном в аналитическом виде через полиномы Эрмита,

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

и энергией $2\bar{E}_i^z = \bar{\omega} (2n_z + 1)$, $n_z = i-1 = 0, 1, 2, \dots$

Для модели А движение по медленной продольной переменной \bar{r} задачи 2) в поле радиального гармонического осциллятора при $l=0$ с приведенной частотой $\bar{\omega}^2$ описывается уравнением

$$H_2(\bar{r}) \chi_i^{(0)}(\bar{r}) = \left\{ -\frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{r}^2 \frac{\partial}{\partial \bar{r}} + \bar{\omega}^2 \bar{r}^2 \right\} \chi_i^{(0)}(\bar{r}) = 2\bar{E}_i^{rA} \chi_i^{(0)}(\bar{r}) \quad (27)$$

с решением, заданном в аналитическом виде через обобщенные полиномы Лаггера

$$\chi_i^{(0)}(\bar{r}) = (\bar{\omega})^{3/4} \sqrt{\frac{\Gamma(n_r + 1)}{\Gamma(n_r + 3/2)}} \exp(-\bar{\omega} \bar{r}^2) L_{n_r}^{1/2}(\bar{\omega} \bar{r}^2),$$

и энергией $2\bar{E}_i^{rA} = \bar{\omega} (2n_r + 3)$, $n_r = i-1 = 0, 1, 2, \dots$

Отметим, что для модели Б движение по медленной продольной переменной \bar{r} задачи 2) с ограничивающим потенциалом бесконечной стенки (3) описывается уравнением

$$H_2(\bar{r}) \chi_i^{(0)}(\bar{r}) = \left\{ -\frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{r}^2 \frac{\partial}{\partial \bar{r}} + 2U_B(\bar{r}) \right\} \chi_i^{(0)}(\bar{r}) = 2\bar{E}_i^r \chi_i^{(0)}(\bar{r}), \quad (28)$$

с нетривиальным решением на отрезке $0 \leq \bar{r} < \bar{r}_0$, заданном в аналитическом виде

$$\chi_i^{(0)}(\bar{r}) = \sqrt{\frac{2}{\bar{r}_0}} \sin \frac{\pi i}{\bar{r}_0} \bar{r}$$

и соответствующими собственными значениями $2\bar{E}_i^{rB} = \frac{\pi^2 i^2}{\bar{r}_0^2}$, $i = 1, 2, \dots$

Для модели А энергия квантовой системы для задачи 1), т.е. (6), (12), с ограничивающим потенциалом (2) в отсутствие кулоновского взаимодействия дается суммой энергий продольного $\bar{E}_{\bar{z}}$ и поперечного движений $\bar{E}_{\bar{\rho}}$, и в частности, для основного состояния соответственно равна:

$$2\bar{E}_0 = 2\bar{E}_1^{\rho A}(\bar{\Omega}) + 2\bar{E}_1^z = \bar{\Omega} + \bar{\omega}, \quad \bar{\Omega} = \sqrt{\bar{\gamma}^2 + 4\bar{\omega}^2}, \quad (29)$$

соответственно энергия связи $E_B = -(E - E_0)$ или $E_B/E_R^* = -2(\bar{E} - \bar{E}_0)$, $E_R^* = Ry^*$.

Энергия квантовой системы для задачи 2), т.е. (9), (13), с ограничивающими потенциалами (2) и (3) в отсутствие кулоновского взаимодействия дается суммой энергий продольного $2(\bar{E}_{\bar{r}} + \delta E_r)$, которое вычисляется при подходящем значении j_{max} , и поперечного движений $\bar{E}_{\bar{r}}$, и в частности, для основного состояния соответственно равна:

для модели А)

$$2\bar{E}_0 \equiv 2\bar{E}_0^A = 2\bar{E}_1^{rA}(\bar{\gamma}, \bar{\omega} = 0) + 2\bar{E}_1^{rA} = \bar{\gamma} + 3\bar{\omega} + 2\delta\bar{E}_r^A = \bar{\Omega} + \bar{\omega}, \quad \bar{\Omega} = \sqrt{\bar{\gamma}^2 + 4\bar{\omega}^2}, \quad (30)$$

для модели Б)

$$2\bar{E}_0 \equiv 2\bar{E}_0^B \approx \bar{r}^{-2} \bar{E}_1(\bar{r}_0, \bar{\omega} = 0) + H_{11}(\bar{r}_0) + 2\bar{E}_1^{rB} + 2\delta\bar{E}_r^B = \bar{r}^{-2} E_1(\bar{r}_0) + H_{11}(\bar{r}_0) + \frac{\pi^2}{\bar{r}^2} + 2\delta\bar{E}_r^B, \quad (31)$$

соответственно энергия связи $E_B = -(E - E_0)$ или $E_B/E_R^* = -2(\bar{E} - \bar{E}_0)$, $E_R^* = Ry^* = \frac{1}{2}(a.e.)^*$. Следует отметить, что для модели Б равенство $2\bar{E}_0^B = \bar{\Omega} + \bar{\omega}$ может выполняться только при подходящем выборе γ_{r_0} , из (2) т.е. $\bar{\omega} = \gamma_{r_0} \bar{r}_0^{-2}$. Из равенства $2\bar{E}_1^{rA} = 2\bar{E}_1^{rB}$ можно получить оценку величины γ_{r_0} для основного состояния

$$\gamma_{r_0} = \frac{\pi^2}{3\bar{r}_0^2}. \quad (32)$$

Результаты и обсуждение

Представленные ниже результаты решения задач на собственные значения (6)–(13) получены с помощью программ ODPEVP [2] и KANTBP [3]. Для достижения точности вычисления энергии основного состояния с восемью значащими цифрами в задаче (9), (13) достаточно использовать 10 базисных функций в разложении (15) и дискретизацию искомого решения конечными элементами четвёртого порядка.

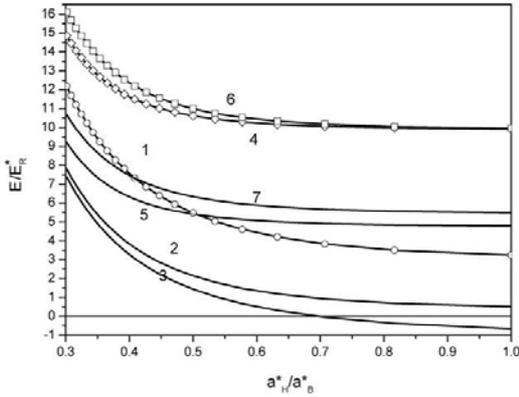


Рис. 1. Энергия электрона как функция от напряженности магнитного поля $a_H^*/a_B^* = 1/\sqrt{\bar{\gamma}}$ (в единицах E_R^*, a_B^*): кривые 1 и 6 – $E_0/E_R^* = (\bar{\omega} + \sqrt{\bar{\gamma}^2 + 4\bar{\omega}^2})/E_R^*$ электрон в параболической КТ (30) при фиксированном $\bar{r}_0 = a_B^*$ радиусе КТ, т.е. $\bar{\omega} = 1$ и $\bar{\omega} = \pi^2/3$; кривая 4 – электрон в КТ (31) с потенциалом бесконечно высокой стенки (кружки и квадратики – результаты численного решения задачи (9), (13) в сферической системе координат); кривые 2 и 7 – E/E_R^* примесный электрон в параболической КТ при фиксированном $\bar{r}_0 = a_B^*$ радиусе КТ, т.е. $\bar{\omega} = 1$ и $\bar{\omega} = \pi^2/3$ кривая 5 – примесный электрон в КТ с потенциалом бесконечно высокой стенки; кривая 3 – E/E_R^* примесный электрон без ограничивающего потенциала, т.е. $\bar{\omega} = 0$.

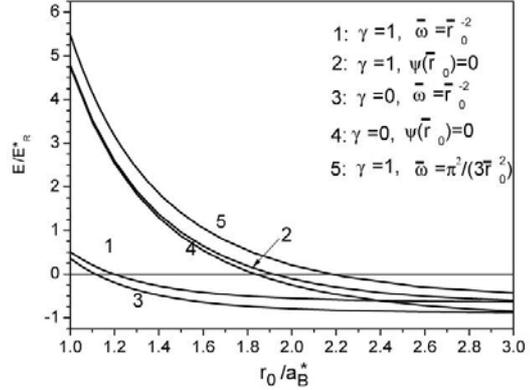


Рис. 2. Зависимости энергии электрона E^*/E_R^* от радиуса КТ ($1 \leq \bar{r}_0 \leq 3$) при фиксированном значении магнитного поля $H = 6 \times 10^4$ Гс, т.е. $\bar{\gamma} = H/\bar{H}_0 = 1, \bar{H}_0 = (\beta/\kappa)^2 H_0 = 6T : 1$ и 5 – при наличии ограничивающего потенциала с частотой $\bar{\omega} = 1/\bar{r}_0^2$ и $\bar{\omega} = \pi^2/(3\bar{r}_0^2)$; 2 – при краевом условии $\chi(\bar{r}_{max} = \bar{r}_0) = 0$ (при $\bar{\omega} = 0$); и в отсутствие магнитного поля, т.е. при $\bar{\gamma} = H/\bar{H}_0 = 0$: 3 – при наличии ограничивающего потенциала с частотой $\bar{\omega} = 1/\bar{r}_0^2$; 4 – при краевом условии $\chi(\bar{r}_{max} = \bar{r}_0) = 0$ (при $\bar{\omega} = 0$).

На Рис. 1 приведены зависимости $E(a_H)$ для трех случаев 1 – электрон в параболической КТ, 2 – примесный электрон в параболической КТ, 3 – примесный электрон без ограничивающего потенциала (в единицах E_R^*, a_B^*). Как следует из этого рисунка с увеличением величины магнитного поля H^* (т.е. с уменьшением a_H) уровни поднимаются. При этом кулоновское взаимодействие приводит к опусканию уровней электрона в КТ (см. кривые 1 и 2), с другой стороны учет влияния ограничивающего потенциала КТ приводит к поднятию примесных уровней (см. кривые 2 и 3), т.к. осцилляторный потенциал входит в гамильтониан со знаком обратным кулоновскому. Из Рис. 1 также видно, что с увеличением H (уменьшением a_H) влияние стенок подавляется магнитным полем и поэтому кривые (2 и 3) для случая КТ и свободной примеси сливаются. Иначе говоря доминирующую роль играет магнитное квантование. В обратном случае, больших значений a_H возникает расхождение этих кривых, так как существенную роль играет размерное квантование. Из сравнения кривых 1, 4 и 6 и соответствующих кривых 2, 5 и 7 на Рис. 1 а также кривых 1, 2 и 5 на Рис. 2 видно, что оценка (32) подгоночного параметра обеспечивает качественное согласование моделей А и Б.

На Рис. 2 представлены зависимости энергии электрона (примесного состояния) от радиуса КТ при наличии и отсутствии магнитного поля и различных ограничивающих потенциалах осциллятора (2) и бесконечно высокой стенки (3). Как следовало ожидать, при увеличении радиуса КТ влияние стенки уменьшается и соответствующие кривые сливаются, причём в присутствии магнитного поля значения энергии лежат выше, чем в его отсутствии. Аналогичные расчёты для атома водорода в отсутствие магнитного поля при наличии бесконечно высокой стенки были выполнены в работах [4,5,6].

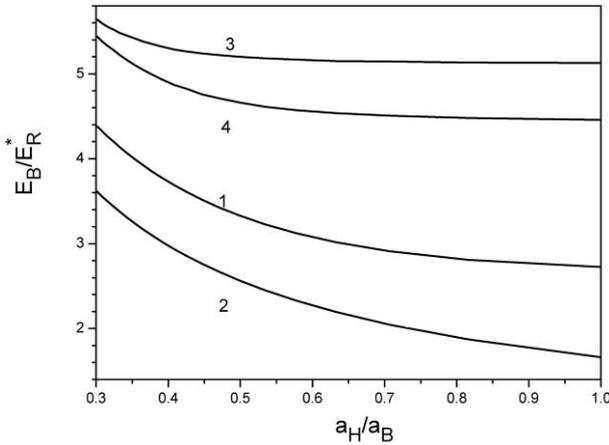


Рис. 3. Зависимости энергии связи электрона $E_B/E_R^* = -(E - E_0)/E_R^*$ от напряженности

магнитного поля $a_H^*/a_B^* = 1/\sqrt{\gamma^*}$, $0,1 \leq \gamma^* \leq 1$ при фиксированном $r_0 = a_B^*$ радиусе КТ для двух случаев: 1 и 4 – примесный электрон в параболической КТ при наличии ограничивающего потенциала с частотой $\bar{\omega} = 1/\bar{r}_0^2$ и $\bar{\omega} = \pi^2/(3\bar{r}_0^2)$; 3 – примесный электрон в КТ с потенциалом бесконечной стенки, 2. примесный электрон без ограничивающего потенциала.

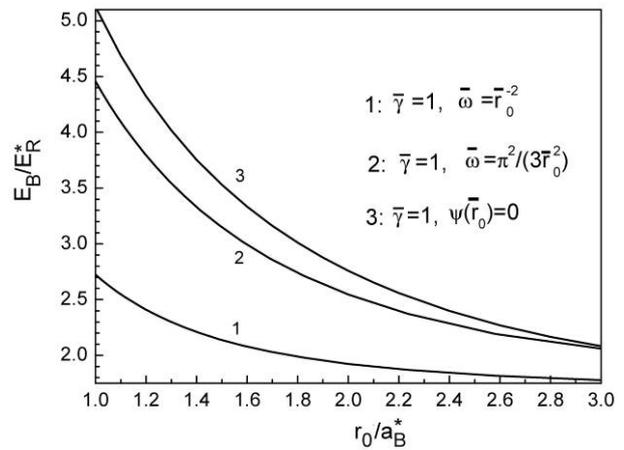


Рис. 4. Зависимости энергии связи электрона E_B/E_R^* от радиуса КТ ($1 \leq \bar{r}_0 \leq 3$): 1 и 2 – с параболическим потенциалом $\bar{\omega} = 1/\bar{r}_0^2$ и $\bar{\omega} = \pi^2/(3\bar{r}_0^2)$; 3 – с потенциалом бесконечно высокой стенки, при фиксированном $H = 6 \times 10^4$ Гс, т.е. $\bar{\gamma} = H/\bar{H}_0 = 1, \bar{H}_0 = (\beta/\kappa)^2 H_0 = 6T$ магнитном поле: 1.

Определив энергию связи примеси, как разность между энергиями электрона в параболической КТ без примеси E_0 и с примесью E_1 ($E_B = E_0 - E_1$), исследуем зависимости $E_B(a_H)$ при фиксированном $r_0 = a_B$ (Рис. 3), и $E_B(r_0)$ при фиксированном $H = 6 \times 10^4$ Гс ($H = 6T$) (Рис. 4). Как видно из Рис. 3 при увеличении H энергия связи растет. Это связано с тем, что при больших H задача все более приближается к одномерной, и энергия связи должна расти (напомним, что в пределе чисто одномерной задачи атома водорода энергия основного состояния стремится к бесконечности [7]). Что касается зависимости $E_B(r_0)$ (Рис. 4), то можно заметить, что с уменьшением r_0 энергия связи увеличивается, т.к. уменьшается область локализации электрона вокруг примесного центра. Из сравнения кривых 1, 4 и 3 на Рис. 4 а также кривых 1, 2 и 3 на Рис. 3 видно, что оценка (32) подгоночного параметра обеспечивает качественное согласование моделей А и Б.

На Рис. 5 представлены зависимости энергии связи электрона $E_B/(2E_R^*)$ от величины магнитного поля $\bar{\gamma} = H/\bar{H}_0, \bar{H}_0 = (\beta/\kappa)^2 H_0 = 6 \cdot 10^4 \text{ Гс} = 6 \text{ Т}$, вычисленные в различных приближениях и параметризациях задач 1) и 2) и соответствующие кривой 2 на Рис. 3 при значениях $0.1 \leq \bar{\gamma} \leq 1$ ($a_H/a_B^* = 1/\sqrt{\bar{\gamma}}$). Кривые 4 и 5 показывают согласно [8] верхние и нижние оценки энергии связи (по отношению к значению, полученному с заданной точностью, кривая 1), полученных в цилиндрической системе координат при решении краевой задачи для системы уравнений (20)–(22) в грубом адиабатическом (при $H_{11} = 0$) и в адиабатическом приближениях при $j_{max} = 1$. При значениях $\gamma < 1$ скорость сходимости разложения низкая и оно обычно не применяется.

Как известно, данную задачу следует решать в сферической системе координат, поскольку в этом случае выполняются условия типа Като [9]. Соответственно кривые 2 и 3 показывают верхние и нижние оценки энергии связи (по отношению к значению, полученному с заданной точностью, кривая 1), полученных в сферической системе координат при решении краевой задачи для системы уравнений (23) в грубом адиабатическом (при $H_{11} = 0$) и в адиабатическом приближениях при $j_{max} = 1$.

Следует отметить также, что при описании примесных состояний КТ в сильном магнитном поле, на первый взгляд, можно воспользоваться альтернативным подходом, рассматривающим кулоновское поле для краевой задачи (6) в качестве слабого возмущения, как при оценке с логарифмической точностью энергии связи $\bar{E}_{BAS} \approx (\ln^2 \bar{\gamma})/2$ водородоподобного атома в сильном магнитном поле [10]. Тем не менее, детальные численные расчеты показывают, что имеет место трехкратная разница в зависимости энергии связи системы от величины магнитного поля (кривая 6 на Рис. 5). Однако, если просуммировать с помощью специальной процедуры члены асимптотического ряда, то можно получить разумное согласие с результатами численных расчетов вплоть до значений $H \approx 10^{13} \text{ Гс}$ в случае свободного атома водорода [11] или в рассматриваемом нами случае $\bar{H} \approx 2.5 \times 10^9 \text{ Гс}$ для квантовой точки при $\omega = 0$, т.е. для квантовой проволоки с водородоподобной примесью в магнитном поле.

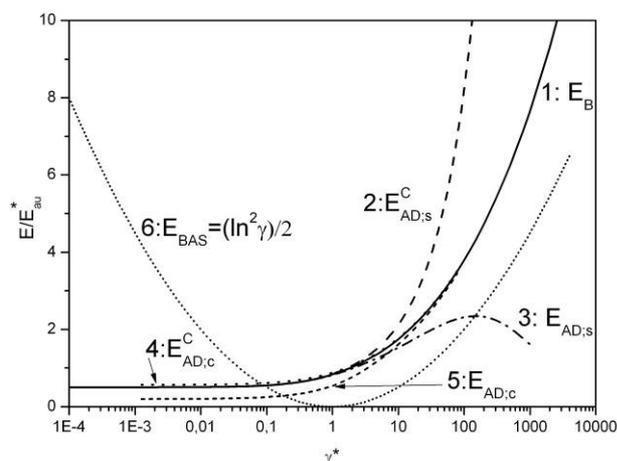


Рис. 5. Зависимости энергии связи электрона $E_B/(2E_R^*)$ от величины магнитного поля

$\bar{\gamma} = H/\bar{H}_0, \bar{H}_0 = (\beta/\kappa)^2 H_0 = 6 \cdot 10^4 \text{ Гс} = 6 \text{ Т}$ вычисленные в различных приближениях: кривая 1. – с заданной точностью, кривые 2. и 4. – грубое адиабатическое приближение в сферических и цилиндрических координатах, кривые 3. и 5. – адиабатическое приближение в сферических и цилиндрических координатах, 6. – оценка с логарифмической точностью.

Заключение

Выполненный анализ позволяет оценить характер зависимости энергии примесных состояний КТ в приближении эффективной массы от их геометрических параметров и величины магнитного поля, а также перспективы применения адиабатического метода, реализованного на основе метода конечных элементов, для вычисления адиабатических базисных функций, матриц коэффициентов системы дифференциальных уравнений с помощью программы ODPEVP [2] и решения соответствующих краевых задач с помощью программы KANTBP [3].

Представленные результаты показывают важность выбора правильной параметризации адиабатических базисных функций, согласованной с особенностями решаемой задачи, что подтверждает с выводами работы [12]. При наличии кулоновского потенциала выбор сферической параметризации задачи необходим для выполнения условий Като, что обеспечивает более быструю сходимость разложения

искомого решения по числу базисных функций, чем при использовании цилиндрической параметризации. Отмечено, что стандартные оценки теории возмущений энергии основного примесного состояния с логарифмической точностью отличаются в три раза от точных, и их не следует использовать без уточнения с помощью известных процедур, например [11].

Работа выполнена в рамках протокола о сотрудничестве ОИЯИ–РАУ № 3967-3-6-09/11 и национальной программой республики Армения «Полупроводниковая микро- и наноэлектроника», а также частично поддержана РФФИ (гранты 07-01-00660 и 08-01-00604), CRDF–NFSAT (грант UC-06/07) и программами ANSEF PS1730, PS-NANO-1759 и UCER 06/07.

Литература

1. Kazaryan E.M., Meliksetyan A.V., Sarkisyan H.A. // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. 2009. V. 6. pp. 1863–1868.
2. Chuluunbaatar O., Gusev A.A., Vinitzky S.I., et al. // Comput. Phys. Commun. 2009. V. 180. pp. 1358–1375.
3. Chuluunbaatar O., Gusev A.A., Abrashkevich A.G., et al. // Comput. Phys. Commun. 2007. V. 177. pp. 649–675.
4. Michels A., de Boer J. and Bijl A. // Physica (Amsterdam) 1937. V. 4. pp. 981–994.
5. Glasser M.L., Bousquet D. // Am. J. Phys. 2003. V. 71. pp. 574–576.
6. Guimaraes M. N. and Prudente F. V. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2005. V. 38. pp. 2811–2825.
7. Loudon R. // American Journal of Physics. 1959. V. 27. pp. 649 – 655.
8. Братцев Ф.Д. // ДАН СССР. 1965. Т. 160. с. 570–572.
9. Chuluunbaatar O., Gusev A.A., Derbov V.L., et al. // Physics of Atomic Nuclei. 2009. V. 72. pp. 768–778
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М. Наука, 1989.
11. Le Guillo J.C. and Zinn-Justin J. // Annals of Physics. 1983. V.147. pp.57–84.
12. Виноцкий С.И., Гусев А.А., Чулуунбаатар О. и др. // Проблемы оптической физики и биофотоники: Материалы 12–ой Междунар. Молодежной научн. Школы по оптике, лазерной физике и биофотонике. (Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2009) с. 111–118.

Трехуровневый атом во внешнем стохастическом поле

В.А. Михайлов, А.М. Трунин

Введение

Исследования кинетики и релаксации атома в случайных полях лежат в основе такого направления как стохастическая спектроскопия [1]. При этом, простейшей является модель двухуровневого атома, взаимодействующего с внешним стохастическим полем [2,3,4]. В [5, 6] использовался метод обобщенных когерентных состояний (ОКС) для получения уравнения Фоккера-Планка, описывающего релаксацию двухуровневого атома во внешнем поле. Учет еще одного атомного уровня дает возможность описывать эффекты, связанные с влиянием на переход между уровнями параметров смежного перехода.

В настоящей работе, на основе решения, полученного в представлении ОКС, уравнения Фоккера-Планка, исследуется процесс релаксации модельного трехуровневого атома, взаимодействующего с термостатом и внешним стохастическим полем. Для V-атома вычислены в явном виде двухвременные корреляционные функции и формы контуров линий излучения.

Модель и кинетическое уравнение

Рассмотрим динамическую систему – трехуровневый атом, находящийся во взаимодействии с большой диссипативной подсистемой (фотонный термостат), на процесс релаксации которого также оказывает влияние и взаимодействие с другими атомами. Таким образом, изучаемый атом будет находиться в поле, создаваемом всеми остальными атомами. Величина этого поля зависит от взаимной ориентации дипольного момента атома, дипольных моментов других атомов и расстояний между ними. Случайность этих параметров будет порождать стохастичность поля. Решение задачи для конкретной реализации параметров, определяющих это стохастическое поле, практически не выполнимо, но в большинстве случаев в оптике и спектроскопии интересуются усредненными за время регистрации величинами. Поэтому, естественно, при вычислении наблюдаемых, таких как контур линии излучения, вместо конкретных реализаций переходить к статистическим средним по всему ансамблю возможных реализаций.

Будем описывать стохастическое поле как классическое, тогда задача о релаксации атома в фотонном термостате, с учетом процесса столкновения с другими атомами, математически эквивалентна задаче о релаксации атома во внешнем стохастическом поле.

Полный гамильтониан рассматриваемой системы имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_T + \hat{H}_{AT} + \hat{H}_{st}, \quad (1)$$

где

$$\hat{H}_A = \hbar(\omega_0 \hat{H}_1 + \Omega_0 \hat{H}_2) \quad (2)$$

- гамильтониан свободного трехуровневого атома,

$$\hat{H}_T = \sum_{i=1}^{\infty} \hbar \omega_i \hat{b}_i \hat{b}_i^+ \quad (3)$$

- гамильтониан термостата, моделируемого бесконечным набором гармонических осцилляторов с частотой ω_i ,

$$\hat{H}_{AT} = \hbar \sum_{j=1}^{\infty} \left[(f_{1j} \hat{J}_+ + f_{2j} \hat{K}_+ + f_{3j} \hat{L}_+) \hat{b}_j + (\bar{f}_{1j} \hat{J}_- + \bar{f}_{2j} \hat{K}_- + \bar{f}_{3j} \hat{L}_-) \hat{b}_j^+ \right] \quad (4)$$

- гамильтониан взаимодействия между атомом и термостатом, записанный в приближении вращающейся волны, где f_{1j} - константа взаимодействия j -го осциллятора с атомом на переходе $1 \rightarrow 2$ и, аналогично,

на других переходах, а \hat{H}_1 , \hat{H}_2 , \hat{J}_{\pm} , \hat{K}_{\pm} , \hat{L}_{\pm} - генераторы группы $SU(3)$,

$$\hat{H}_{st} = \hbar \left(\Omega(t) \hat{H}_1 + \Xi(t) \hat{H}_2 \right) + \hbar \left(\xi(t) \hat{J}_+ + \zeta(t) \hat{K}_+ + \lambda(t) \hat{L}_+ + \bar{\xi}(t) \hat{J}_- + \bar{\zeta}(t) \hat{K}_- + \bar{\lambda}(t) \hat{L}_- \right) \quad (5)$$

- оператор взаимодействия атома со стохастическим полем, где $\Omega(t)$ и $\Xi(t)$ - определяют случайный сдвиг уровней атома, а $\xi(t)$, $\zeta(t)$, $\lambda(t)$ - случайные функции, пропорциональные интенсивности внешнего стохастического поля и определяющие переходы между уровнями. Первые два слагаемых в (5) описывают процессы, приводящие к продольной релаксации, а остальные слагаемые, описывающие переходы между уровнями атома, вызванные внешним стохастическим полем, отвечают за процессы поперечной релаксации.

Эволюция матрицы плотности системы определяется уравнением Лиувилля

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_{aT}}{\partial t} = [\hat{V}(t), \hat{\rho}_{aT}], \quad (6)$$

здесь $\hat{V}(t)$ - гамильтониан в представлении взаимодействия по свободной атомной подсистеме:

$$\hat{V}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_A + \hat{H}_T)t} \left(\hat{H}_{AT} + \hat{H}_{st} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_A + \hat{H}_T)t} = \hat{V}_{AT} + \hat{V}_{st}, \quad (7)$$

$$\hat{V}_{AT} = \hbar \sum_{j=1}^{\infty} \left[(f_{1j} \hat{J}_+ e^{it(\Omega_0 + \frac{\omega_0}{2} - \omega_j)} + f_{2j} \hat{K}_+ e^{it(\frac{\omega_0}{2} - \omega_j)} + f_{3j} \hat{L}_+ e^{it(\Omega_0 + \omega_0 - \omega_j)}) \hat{b}_j + h.c. \right], \quad (8)$$

$$\hat{V}_{st} = \hbar \left(\Omega(t) \hat{H}_1 + \Xi(t) \hat{H}_2 \right) + \hbar \left(\xi(t) e^{it(\Omega_0 + \frac{\omega_0}{2})} \hat{J}_+ + \zeta(t) e^{it\frac{\omega_0}{2}} \hat{K}_+ + \lambda(t) e^{it(\Omega_0 + \omega_0)} \hat{L}_+ + h.c. \right). \quad (9)$$

Используя стандартную технику получения операторно-кинетических уравнений, а именно: применяя метод итераций, переходя в приближение необратимости и усредняя по переменным термостата, получим для матрицы плотности $\hat{\rho}_a(t)$ атомной подсистемы или редуцированной матрицы плотности $\hat{\rho}_a(t) \equiv \hat{\rho}(t) = Sp_T \hat{\rho}_{aT}(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = & -\frac{i}{\hbar} [\hat{V}_{st}(t), \hat{\rho}] + \frac{\gamma_1}{2} [(N_1 + 1)(2\hat{J}_- \hat{\rho} \hat{J}_+ - \hat{J}_+ \hat{J}_- \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{J}_+ \hat{J}_-) + \\ & + N_1(2\hat{J}_+ \hat{\rho} \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_+ \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{J}_- \hat{J}_+)] + \frac{\gamma_2}{2} [(N_2 + 1)(2\hat{K}_- \hat{\rho} \hat{K}_+ - \hat{K}_+ \hat{K}_- \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{K}_+ \hat{K}_-) \\ & + N_2(2\hat{K}_+ \hat{\rho} \hat{K}_- - \hat{K}_- \hat{K}_+ \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{K}_- \hat{K}_+)] + \frac{\gamma_3}{2} [(N_3 + 1)(2\hat{L}_- \hat{\rho} \hat{L}_+ - \hat{L}_+ \hat{L}_- \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{L}_+ \hat{L}_-) \\ & + N_3(2\hat{L}_+ \hat{\rho} \hat{L}_- - \hat{L}_- \hat{L}_+ \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{L}_- \hat{L}_+)]. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $\gamma_1 = 2\pi |f_{1j}|^2 g(\omega_j) \Big|_{\omega_j = \Omega_0 + \frac{\omega_0}{2}}$, $\gamma_2 = 2\pi |f_{2j}|^2 g(\omega_j) \Big|_{\omega_j = \frac{\omega_0}{2}}$, $\gamma_3 = 2\pi |f_{3j}|^2 g(\omega_j) \Big|_{\omega_j = \Omega_0 + \omega_0}$ -

константы, определяющие затухание в атомной подсистеме, $g(\omega)$ - плотность состояний в термостате, $N_1 = \left[\exp\left(\frac{\hbar(2\Omega_0 + \omega_0)}{2kT}\right) - 1 \right]^{-1}$, $N_2 = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) - 1 \right]^{-1}$, $N_3 = \left[\exp\left(\frac{\hbar(\Omega_0 + \omega_0)}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$ - среднее число фотонов в термостате, соответственно на переходах $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 3$.

Уравнение Фоккера-Планка

Диагональное представление Глаубера-Сударшана для редуцированной матрицы плотности по обобщенным когерентным состояниям (ОКС) группы $SU(3)$ имеет следующий вид:

$$\hat{\rho}(t) = \int_{\mathcal{X}} d\mu(z_1, z_2) P(z_1, z_2, \bar{z}_1, \bar{z}_2; t) |z_1, z_2\rangle \langle z_1, z_2|, \quad (11)$$

где $P(z_1, z_2, \bar{z}_1, \bar{z}_2; t)$ - контравариантный символ матрицы плотности, $|z_1, z_2\rangle$ - ОКС группы $SU(3)$, а $d\mu(z_1, z_2)$ - инвариантная мера на однородном пространстве $\mathcal{X} = CP_2 = SU(3)/U(2)$, в рассматриваемом случае одного трехуровневого атома определяемая выражением

$$d\mu(z_1, z_2) = \frac{6}{\pi^2} \frac{d \operatorname{Re} z_1 d \operatorname{Im} z_1 d \operatorname{Re} z_2 d \operatorname{Im} z_2}{(1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2)^3}. \quad (12)$$

Подставляя (11) в уравнение (10), а также используя явные выражения для действия операторов \hat{H}_1 , \hat{H}_2 , \hat{J}_{\pm} , \hat{K}_{\pm} , \hat{L}_{\pm} на проектор $|z_1, z_2\rangle \langle z_1, z_2|$, составленный из векторов ОКС [7], получим уравнение Фоккера-

Планка для функции $f(z_1, z_2, \bar{z}_1, \bar{z}_2; t) = \frac{P(z_1, z_2, \bar{z}_1, \bar{z}_2; t)}{(1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2)^3}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & \left\{ i \left[\xi(t) e^{i(\Omega_0 + \frac{\omega_0}{2})} \left(\frac{\partial}{\partial z_2} + \frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} \bar{z}_2^2 + \frac{\partial}{\partial \bar{z}_1} \bar{z}_1 \bar{z}_2 \right) + \zeta(t) e^{i\frac{\omega_0}{2}} \left(\frac{\partial}{\partial z_1} z_2 - \frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} \bar{z}_1 \right) + \right. \right. \\ & + \lambda(t) e^{i(\Omega_0 + \omega_0)} \left(\frac{\partial}{\partial z_1} + \frac{\partial}{\partial \bar{z}_1} \bar{z}_1^2 + \frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} \bar{z}_1 \bar{z}_2 \right) + \Omega(t) \left(\frac{\partial}{\partial z_1} z_1 + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z_2} z_2 \right) + \Xi(t) \left(\frac{\partial}{\partial z_1} z_1 + \frac{\partial}{\partial z_2} z_2 \right) \left. \right] + \\ & + \frac{\partial}{\partial z_1} \left[\frac{\gamma_1}{2} \left(\frac{z_1 z_2 \bar{z}_2}{1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2} + (N_1 + 1) z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} \bar{z}_2^2 + \frac{\partial}{\partial \bar{z}_1} \bar{z}_1 \bar{z}_2 \right) + N_1 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) + \right. \\ & + \frac{\gamma_2}{2} \left(\frac{z_1 z_2 \bar{z}_2}{1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2} - (N_2 + 1) z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z_2} + N_2 z_2 \bar{z}_2 \frac{\partial}{\partial \bar{z}_1} \right) + \frac{\gamma_3}{2} \left(\frac{z_1 (1 + z_1 \bar{z}_1)}{1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2} + \right. \\ & + (N_3 + 1) z_1^2 \left(\frac{\partial}{\partial \bar{z}_1} \bar{z}_1^2 + \frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} \bar{z}_1 \bar{z}_2 \right) + (N_3 + 1) \left(\frac{\partial}{\partial z_1} z_1^2 + \frac{\partial}{\partial z_2} z_1 z_2 \right) + N_3 \left(\frac{\partial}{\partial \bar{z}_1} + z_1^2 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \left. \right] + \\ & + \frac{\partial}{\partial z_2} \left[\frac{\gamma_1}{2} \left(\frac{z_2 (1 + z_2 \bar{z}_2)}{1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2} + (N_1 + 1) z_2^2 \left(\frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} \bar{z}_2^2 + \frac{\partial}{\partial \bar{z}_1} \bar{z}_1 \bar{z}_2 \right) + (N_1 + 1) \left(\frac{\partial}{\partial z_2} z_2^2 + \frac{\partial}{\partial z_1} z_1 z_2 \right) + \right. \right. \\ & + N_1 \left(\frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} + z_2^2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \left. \right] + \frac{\gamma_2}{2} \left((N_2 + 1) z_1 \bar{z}_1 \frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} - N_2 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z_1} - \frac{z_1 \bar{z}_1 z_2}{1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2} \right) + \\ & \left. + \frac{\gamma_3}{2} \left(\frac{z_1 \bar{z}_1 z_2}{1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2} + (N_3 + 1) z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial \bar{z}_1} \bar{z}_1^2 + \frac{\partial}{\partial \bar{z}_2} \bar{z}_1 \bar{z}_2 \right) + N_3 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \right] + k.c. \} f. \quad (13) \end{aligned}$$

Уравнение (13) не имеет линейной группы динамической симметрии, однако тот факт, что пространством решений является компактное многообразие – однородное пространство $\mathcal{X} = SU(3)/U(2) = CP_2$, позволяет находить точное решение в виде разложения по сферическим функциям, которые являются собственными функциями оператора Лапласа-Бельтрами, определенного на этом пространстве:

$$f(z_1, z_2, \bar{z}_1, \bar{z}_2; t) = \sum_{n=0}^1 \sum_{|m_1+m_2| \leq n} F_{nm_1m_2}(t) \frac{Y_{nm_1m_2}}{(1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2)^3}. \quad (14)$$

Необходимые сферические функции имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} Y_{000} &= \frac{\sqrt{2}}{\pi}, & Y_{\frac{1}{2}0} &= \frac{\sqrt{24}}{\pi} \frac{z_1}{1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2}, & Y_{10\frac{1}{2}} &= \frac{\sqrt{24}}{\pi} \frac{z_2}{1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2}, \\ Y_{1\frac{1}{2}0} &= \frac{\sqrt{24}}{\pi} \frac{\bar{z}_1}{1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2}, & Y_{10\frac{1}{2}} &= \frac{\sqrt{24}}{\pi} \frac{\bar{z}_2}{1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2}, & Y_{100} &= \frac{\sqrt{6}}{\pi} \frac{1-z_1\bar{z}_1-z_2\bar{z}_2}{1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2}, \\ Y_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{\sqrt{12}}{\pi} \frac{z_1\bar{z}_1-z_2\bar{z}_2}{1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2}, & Y_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{\sqrt{24}}{\pi} \frac{z_1\bar{z}_2}{1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2}, & Y_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{\sqrt{24}}{\pi} \frac{\bar{z}_1z_2}{1+z_1\bar{z}_1+z_2\bar{z}_2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Подставляя (14) в (13) и учитывая свойства ортонормированности функций (15), получим систему дифференциальных уравнений первого порядка для коэффициентов разложения:

$$\begin{aligned} \dot{F}_{000}(t) &= 0, \\ \dot{F}_{\frac{1}{2}0}(t) &= (\beta - i\Omega(t) - i\Xi(t))F_{\frac{1}{2}0} + i\xi_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} - i\zeta_1(t)F_{10\frac{1}{2}} - i\lambda_1(t)F_{100} + \frac{i}{\sqrt{2}}\lambda_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \\ \dot{F}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(t) &= \left(\varphi - \frac{i}{2}\Omega(t) \right) F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} + i\bar{\xi}_1(t)F_{\frac{1}{2}0} - i\lambda_1(t)F_{10\frac{1}{2}} + i\sqrt{2}\zeta_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \\ \dot{F}_{10\frac{1}{2}}(t) &= \left(\alpha - \frac{i}{2}(2\Xi(t) + \Omega(t)) \right) F_{10\frac{1}{2}} - i\bar{\zeta}_1(t)F_{\frac{1}{2}0} - i\xi_1(t)F_{100} + i\lambda_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} - \frac{i}{\sqrt{2}}\xi_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \\ \dot{F}_{100}(t) &= L_{100}^{000}F_{000} + L_{100}^{100}F_{100} + L_{100}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} - i\bar{\lambda}_1(t)F_{\frac{1}{2}0} - i\bar{\xi}_1(t)F_{10\frac{1}{2}} + i\xi_1(t)F_{10\frac{1}{2}} + i\lambda_1(t)F_{\frac{1}{2}0}, \\ \dot{F}_{10\frac{1}{2}}(t) &= \left(\alpha + \frac{i}{2}(2\Xi(t) + \Omega(t)) \right) F_{10\frac{1}{2}} - i\bar{\lambda}_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} + i\bar{\xi}_1(t)F_{100} + i\zeta_1(t)F_{\frac{1}{2}0} + \frac{i}{\sqrt{2}}\bar{\xi}_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \\ \dot{F}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(t) &= \left(\varphi + \frac{i}{2}\Omega(t) \right) F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} + i\bar{\lambda}_1(t)F_{10\frac{1}{2}} - i\xi_1(t)F_{\frac{1}{2}0} - i\sqrt{2}\bar{\zeta}_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \\ \dot{F}_{\frac{1}{2}0}(t) &= (\beta + i\Omega(t) + i\Xi(t))F_{\frac{1}{2}0} + i\bar{\lambda}_1(t)F_{100} + i\bar{\zeta}_1(t)F_{10\frac{1}{2}} - i\bar{\xi}_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} - \frac{i}{\sqrt{2}}\bar{\lambda}_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \\ \dot{F}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(t) &= L_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{000}F_{000} + L_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{100}F_{100} + L_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} + \frac{i}{\sqrt{2}}\bar{\lambda}_1(t)F_{\frac{1}{2}0} + i\sqrt{2}\bar{\zeta}_1(t)F_{10\frac{1}{2}} - \frac{i}{\sqrt{2}}\bar{\xi}_1(t)F_{10\frac{1}{2}} + \\ &+ \frac{i}{\sqrt{2}}\xi_1(t)F_{10\frac{1}{2}} - i\sqrt{2}\zeta_1(t)F_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} - \frac{i}{\sqrt{2}}\lambda_1(t)F_{\frac{1}{2}0}. \end{aligned} \quad (16)$$

В (16) введены обозначения:

$$\begin{aligned} \eta_j &= \frac{\gamma_j}{2}(N_j + 1), \quad \delta_j = \frac{\gamma_j}{2}N_j, \quad \alpha = -(\eta_1 + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3), \quad \beta = -(\eta_2 + \eta_3 + \delta_1 + \delta_3), \\ \varphi &= -(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \delta_2), \quad L_{100}^{000} = \frac{4}{\sqrt{3}}(\eta_1 + \eta_3 - \delta_1 - \delta_3), \quad L_{100}^{100} = -2(\eta_1 + \eta_3), \quad L_{100}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = -\sqrt{2}(\eta_1 - \eta_3), \\ L_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{000} &= 2\sqrt{\frac{2}{3}}(\eta_1 - 2\eta_2 - \eta_3 - \delta_1 + 2\delta_2 + \delta_3), \end{aligned} \quad (17)$$

$$L_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{100} = -\sqrt{2}(\eta_1 - 2\eta_2 - \eta_3 + 2\delta_2), \quad L_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = -(\eta_1 + 2\eta_2 + \eta_3 + 2\delta_2),$$

$$\xi_1(t) = \xi(t)e^{it(\Omega_0 + \frac{\omega_0}{2})}, \quad \zeta_1(t) = \zeta(t)e^{it\frac{\omega_0}{2}}, \quad \lambda_1(t) = \lambda(t)e^{it(\Omega_0 + \omega_0)}.$$

Система (16) решается точно при $\xi(t) = \zeta(t) = \lambda(t) = 0$, в случае же малых воздействий на переходы

между уровнями, эффективным является использование метода теории возмущений.

Вычисление наблюдаемых

Для вычисления наблюдаемых достаточно знать не детальное поведение исследуемой системы, а статистические средние по ансамблю реализаций стохастических процессов. Рассматривая флуктуирующую часть случайных функций и предполагая описываемые процессы эргодическими, получим:

$$\langle\langle \xi(t) \rangle\rangle = \langle\langle \bar{\xi}(t) \rangle\rangle = 0, \quad \langle\langle \Omega(t) \rangle\rangle = 0 \quad (18)$$

и аналогичные выражения для $\zeta(t)$ и $\lambda(t)$.

Будем моделировать процесс воздействия других атомов на исследуемый оптическим белым шумом. Это соответствует экспериментальной ситуации, когда взаимодействие между сталкивающимися атомами происходит только в момент столкновения, или моделированию потенциала в виде прямоугольного профиля. Статистика таких процессов известна и описывается корреляционными функциями [1]

$$\begin{aligned} \langle\langle \Omega(t_1)\Omega(t_2) \rangle\rangle &= 2 \frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} \delta(t_1 - t_2), \quad \langle\langle \Xi(t_1)\Xi(t_2) \rangle\rangle = 2 \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} \delta(t_1 - t_2), \\ \langle\langle \xi(t_1)\bar{\xi}(t_2) \rangle\rangle &= \langle\langle \bar{\xi}(t_1)\xi(t_2) \rangle\rangle = 2\sigma_{\xi}^2 \tau_{\xi} \delta(t_1 - t_2), \\ \langle\langle \lambda(t_1)\bar{\lambda}(t_2) \rangle\rangle &= \langle\langle \bar{\lambda}(t_1)\lambda(t_2) \rangle\rangle = 2\sigma_{\lambda}^2 \tau_{\lambda} \delta(t_1 - t_2), \end{aligned} \quad (19)$$

$$\langle\langle \zeta(t_1)\bar{\zeta}(t_2) \rangle\rangle = \langle\langle \bar{\zeta}(t_1)\zeta(t_2) \rangle\rangle = 2\sigma_{\zeta}^2 \tau_{\zeta} \delta(t_1 - t_2),$$

$$\langle\langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle\rangle = \langle\langle \bar{\xi}(t_1)\bar{\xi}(t_2) \rangle\rangle = 0, \quad \langle\langle \lambda(t_1)\lambda(t_2) \rangle\rangle = \langle\langle \bar{\lambda}(t_1)\bar{\lambda}(t_2) \rangle\rangle = 0,$$

$$\langle\langle \zeta(t_1)\zeta(t_2) \rangle\rangle = \langle\langle \bar{\zeta}(t_1)\bar{\zeta}(t_2) \rangle\rangle = 0.$$

$\sigma_{\Omega}^2, \sigma_{\Xi}^2, \sigma_{\xi}^2, \sigma_{\lambda}^2, \sigma_{\zeta}^2$ - дисперсии соответствующих случайных процессов (интенсивность шума), ν_1, ν_2 - частоты внешних воздействий на исследуемую систему, $\tau_{\xi}, \tau_{\lambda}, \tau_{\zeta}$ - время корреляции соответствующих случайных процессов. Кроме того, так как переходы $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 3$ взаимодействуют с одним и тем же стохастическим полем, существуют следующие ненулевые взаимные корреляторы:

$$\langle\langle \xi(t_1)\bar{\zeta}(t_2) \rangle\rangle = \langle\langle \bar{\xi}(t_1)\zeta(t_2) \rangle\rangle = k_{\zeta\xi} \delta(t_1 - t_2), \quad \langle\langle \xi(t_1)\bar{\lambda}(t_2) \rangle\rangle = \langle\langle \bar{\xi}(t_1)\lambda(t_2) \rangle\rangle = k_{\xi\lambda} \delta(t_1 - t_2), \quad (20)$$

$$\langle\langle \zeta(t_1)\bar{\lambda}(t_2) \rangle\rangle = \langle\langle \bar{\zeta}(t_1)\lambda(t_2) \rangle\rangle = k_{\zeta\lambda} \delta(t_1 - t_2).$$

В общем случае, пропагатор или функция Грина $K(z_1, z_2; t | z_1^0, z_2^0; 0)$ УФП (13) определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} P(z_1, z_2, \bar{z}_1, \bar{z}_2; t) &= \\ &= f(z_1, z_2, \bar{z}_1, \bar{z}_2; t) (1 + z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2)^3 = \int_{\mathcal{Z}} d\mu(z'_1, z'_2) K(z_1, z_2; t | z'_1, z'_2; 0) P(z'_1, z'_2; 0), \end{aligned} \quad (21)$$

однако для релаксации из начального когерентного состояния $|z_1^0, z_2^0\rangle$ $P(z'_1, z'_2; 0) = \delta(z'_1 - z_1^0) \delta(\bar{z}'_1 - \bar{z}_1^0) \delta(z'_2 - z_2^0) \delta(\bar{z}'_2 - \bar{z}_2^0)$, что с учетом (14) приводит к простому выражению для пропагатора:

$$K(z_1, z_2; t | z'_1, z'_2; 0) = \sum_{n=0}^1 \sum_{|m_1+m_2| \leq n} F_{nm_1m_2}(t) Y_{nm_1m_2}(z_1, z_2) \quad (22)$$

и следующим начальным условиям для системы (16):

$$F_{nm_1m_2}(0) = \bar{Y}_{nm_1m_2}(z'_1, z'_2). \quad (23)$$

Усредняя решения системы (16), полученные во втором порядке теории возмущений, учитывая (22) и (23), приходим к усредненному по реализациям стохастическим процессов пропагатору $\langle\langle K(z_1, z_2; t | z'_1, z'_2; 0) \rangle\rangle$, являющемуся «эффективным» для вычисления наблюдаемых. Однако, полученные решения слишком громоздки и здесь не приводятся.

В работе [8] получена формула для вычисления двухвременных операторных средних, позволяющая находить указанные выражения без применения квантовой теоремы регрессии:

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle = \iint_{\chi} d\mu(z_1, z_2) d\mu(z'_1, z'_2) \langle z_1, z_2 | \hat{A}^0 | z_1, z_2 \rangle K(z_1, z_2; t | z'_1, z'_2; 0) P_{\hat{B}\hat{\rho}(0)}(z'_1, z'_2; 0), \quad (24)$$

$\hat{A}^0(t)$ - оператор в представлении взаимодействия по свободной атомной подсистеме.

Это позволяет рассчитать двухвременные корреляционные функции:

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_+(t)\hat{J}_-(0) \rangle &= \frac{1}{(1+z_1^0\bar{z}_1^0+z_2^0\bar{z}_2^0)^2} \left[\exp\left(\left(\alpha - \frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} - \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2}\right)t + i\left(\frac{\omega_0}{2} + \Omega_0\right)t\right) z_2^0\bar{z}_2^0 - \right. \\ &- 2\left(\sigma_\lambda^2\tau_\lambda + \frac{3}{2}\sigma_\xi^2\tau_\xi\right) \exp\left(\left(\alpha - \frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} - \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2}\right)t + i\left(\frac{\omega_0}{2} + \Omega_0\right)t\right) t z_2^0\bar{z}_2^0 + \frac{k_{\xi\lambda}}{\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + 2(\alpha - \beta) - i\omega_0} \\ &\cdot \left. \left[\exp\left(\left(\beta - \frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} - \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2}\right)t + i(\omega_0 + \Omega_0)t\right) - \exp\left(\left(\alpha - \frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} - \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2}\right)t + i\left(\frac{\omega_0}{2} + \Omega_0\right)t\right) \right] z_1^0\bar{z}_2^0 \right], \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{L}_+(t)\hat{L}_-(0) \rangle &= \frac{1}{(1+z_1^0\bar{z}_1^0+z_2^0\bar{z}_2^0)^2} \left[\exp\left(\left(\beta - \frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} - \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2}\right)t + i(\omega_0 + \Omega_0)t\right) z_1^0\bar{z}_1^0 - \right. \\ &- 2\left(\sigma_\xi^2\tau_\xi + \frac{3}{2}\sigma_\lambda^2\tau_\lambda\right) \exp\left(\left(\beta - \frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} - \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2}\right)t + i(\omega_0 + \Omega_0)t\right) t z_1^0\bar{z}_1^0 + \frac{k_{\xi\lambda}}{\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + 2(\alpha - \beta) - i\omega_0} \\ &\cdot \left. \left[\exp\left(\left(\beta - \frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} - \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2}\right)t + i(\omega_0 + \Omega_0)t\right) - \exp\left(\left(\alpha - \frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} - \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2}\right)t + i\left(\frac{\omega_0}{2} + \Omega_0\right)t\right) \right] z_1^0\bar{z}_2^0 \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

Окончательно, приходим к следующим выражениям для формы линии на переходах $1 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 3$:

$$\begin{aligned} g_{12}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \left[\frac{\frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3}{\left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3\right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0\right)^2} - 2\left(\sigma_\lambda^2\tau_\lambda + \frac{3}{2}\sigma_\xi^2\tau_\xi\right) \cdot \right. \\ &\cdot \frac{\left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3\right)^2 - \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0\right)^2}{\left(\left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3\right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0\right)^2\right)^2} + \frac{k_{\xi\lambda}}{\left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1)\right)^2 + \omega_0^2} \\ &\cdot \frac{\left(\omega_0(\omega - \omega_0 - \Omega_0) + \left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1)\right)\left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_1 + \delta_3\right)\right) \cdot \frac{(x_1^0x_2^0 + y_1^0y_2^0)}{z_2^0\bar{z}_2^0}}{\left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_1 + \delta_3\right)^2 + (\omega - \omega_0 - \Omega_0)^2} \\ &- \frac{\omega_0\left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_1 + \delta_3\right) - \left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1)\right)(\omega - \omega_0 - \Omega_0) \cdot \frac{(x_1^0y_2^0 - x_2^0y_1^0)}{z_2^0\bar{z}_2^0}}{\left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_1 + \delta_3\right)^2 + (\omega - \omega_0 - \Omega_0)^2} \\ &- \frac{\omega_0\left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0\right) + \left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1)\right)\left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3\right) \cdot \frac{(x_1^0x_2^0 + y_1^0y_2^0)}{z_2^0\bar{z}_2^0}}{\left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3\right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0\right)^2} \\ &\left. + \frac{\omega_0\left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3\right) - \left(\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1)\right)\left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0\right) \cdot \frac{(x_1^0y_2^0 - x_2^0y_1^0)}{z_2^0\bar{z}_2^0}}{\left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_\Omega^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_\Xi^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3\right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0\right)^2} \right], \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned}
g_{13}(\omega) = & \frac{1}{\pi} \left[\frac{\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_3 + \delta_1}{\left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_3 + \delta_1 \right)^2 + (\omega - \omega_0 - \Omega_0)^2} - 2 \left(\sigma_{\xi}^2 \tau_{\xi} + \frac{3}{2} \sigma_{\lambda}^2 \tau_{\lambda} \right) \right. \\
& \cdot \frac{\left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_3 + \delta_1 \right)^2 - (\omega - \omega_0 - \Omega_0)^2}{\left(\left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_3 + \delta_1 \right)^2 + (\omega - \omega_0 - \Omega_0)^2 \right)^2} + \frac{k_{\xi\lambda}}{\left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1) \right)^2 + \omega_0^2} \\
& \cdot \left. \frac{\left(\omega_0(\omega - \omega_0 - \Omega_0) + \left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1) \right) \left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_3 + \delta_1 \right) \right) \cdot \frac{(x_1^0 x_2^0 + y_1^0 y_2^0)}{z_1^0 \bar{z}_1^0} + \right. \\
& + \frac{\omega_0 \left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_3 + \delta_1 \right) - \left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1) \right) (\omega - \omega_0 - \Omega_0)}{\left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_3 + \delta_3 + \delta_1 \right)^2 + (\omega - \omega_0 - \Omega_0)^2} \cdot \frac{(x_1^0 y_2^0 - x_2^0 y_1^0)}{z_1^0 \bar{z}_1^0} \\
& - \frac{\omega_0 \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0 \right) + \left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1) \right) \left(\frac{1}{2} \frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3 \right)}{\left(\frac{1}{2} \frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3 \right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0 \right)^2} \cdot \frac{(x_1^0 x_2^0 + y_1^0 y_2^0)}{z_1^0 \bar{z}_1^0} \\
& \left. - \frac{\omega_0 \left(\frac{1}{2} \frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3 \right) - \left(\frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + 2(\eta_3 - \eta_1) \right) \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0 \right)}{\left(\frac{1}{2} \frac{\sigma_{\Omega}^2}{\nu_1} + \frac{\sigma_{\Xi}^2}{\nu_2} + \eta_1 + \delta_1 + \delta_3 \right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0}{2} - \Omega_0 \right)^2} \cdot \frac{(x_1^0 y_2^0 - x_2^0 y_1^0)}{z_1^0 \bar{z}_1^0} \right].
\end{aligned} \tag{28}$$

Здесь, как и ранее, z_1^0 и z_2^0 - параметры начального когерентного состояния $|z_1^0, z_2^0\rangle$, причем $z_1^0 = x_1^0 + iy_1^0$, $z_2^0 = x_2^0 + iy_2^0$.

Полученные результаты графически проиллюстрированы на рисунках 1, 2, 3. Все построения произведены при следующих параметрах: $\frac{\omega_0}{\Omega_0} = 2$, $\delta_1 = \delta_3 = 0$, $\frac{\eta_1}{\omega_0} = \frac{\eta_3}{\omega_0} = 0.5$, $x_1^0 = y_2^0 = 1$, $x_2^0 = y_1^0 = 0$.

Формулы (27), (28) при $k_{\xi\lambda} = 0$ полностью аналогичны полученным в [5,6] выражениям для двухуровневого атома в стохастическом поле. Учет взаимных корреляций между уровнями, невозможный в рамках двухуровневой модели, приводит к искажению формы контура: линия перестает быть симметричной. Как и в случае изолированного атома, влияние смежного перехода проявляется и в дополнительном вкладе в уширении линии, что также показывает ограниченность рассмотрения только двух уровней. Средние от функций случайного сдвига, также приводят к дополнительному уширению линии.

Заключение

Таким образом, последовательно, в рамках подхода обобщенных когерентных состояний и метода уравнения Фоккера-Планка, исследована релаксация трехуровневого атома, взаимодействующего с внешним классическим стохастическим полем. Соответствующее уравнение решено точно по функциям, отвечающим за случайный сдвиг уровней и во втором порядке теории возмущений – для воздействий, определяющих межуровневые переходы. В предположении прямоугольного потенциала взаимодействия между атомами, выполнено усреднение решения по реализациям стохастических процессов, с учетом

существования корреляций между переходами получен «эффективный» пропагатор УФП. Получены явные выражения для двухвременных корреляционных функций и контуров линий излучения соответствующих переходов, справедливые при произвольной температуре термостата. Показано согласие результатов с анализом, проводимым в рамках двухуровневой модели.

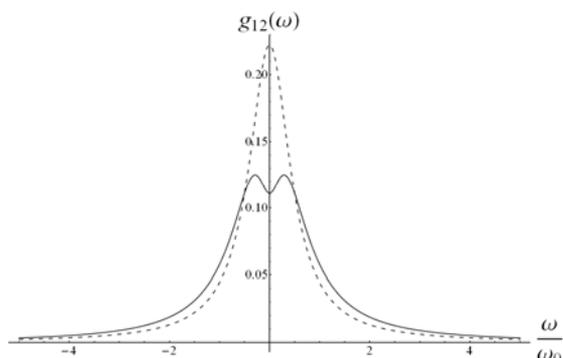


Рис. 1. Контур линии излучения на переходе $1 \rightarrow 2$. Показано влияние стохастического поля на форму линии, в предположении отсутствия корреляции между переходами. $k_{\xi\lambda} = 0$, $\sigma_{\Omega}^2 / \nu_1 = \sigma_{\Xi}^2 / \nu_2 = 0$, $\sigma_{\xi}^2 \tau_{\xi} = \sigma_{\lambda}^2 \tau_{\lambda} = 0.05 \omega_0^2$ (сплошная линия), $\sigma_{\xi}^2 \tau_{\xi} = \sigma_{\lambda}^2 \tau_{\lambda} = 0$ (пунктир).

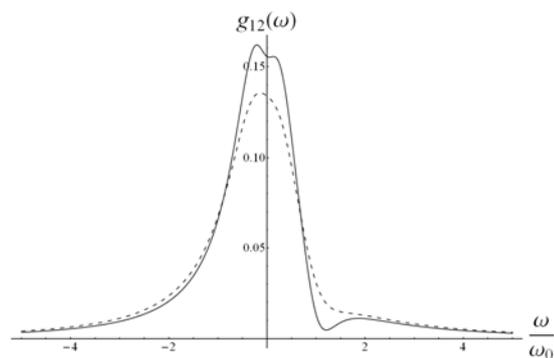


Рис. 2. Контур линии излучения на переходе $1 \rightarrow 2$. Показано влияние стохастического поля на ширину линии. $k_{\xi\lambda} = 0.5 \omega_0^2$, $\sigma_{\xi}^2 \tau_{\xi} = \sigma_{\lambda}^2 \tau_{\lambda} = 0.05 \omega_0^2$, $\sigma_{\Omega}^2 = \sigma_{\Xi}^2 = 0$ (сплошная линия), $\sigma_{\Omega}^2 / \nu_1 = \sigma_{\Xi}^2 / \nu_2 = 0.1 \omega_0^2$ (пунктир).

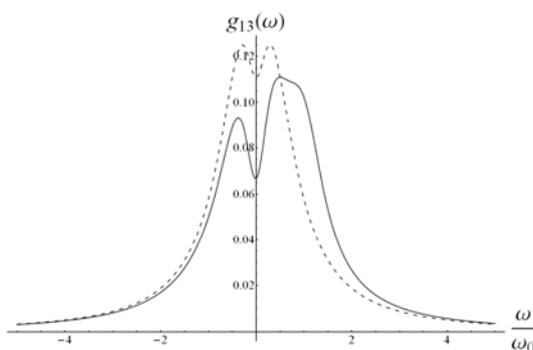
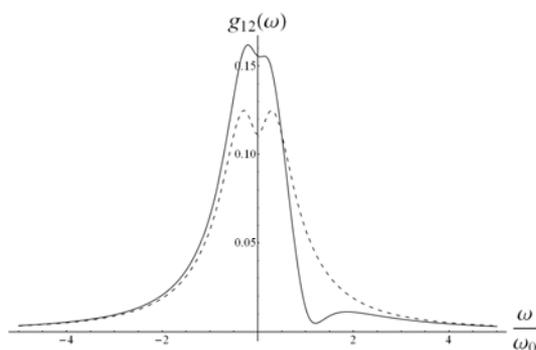


Рис. 3. Контур линии излучения на переходах $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$. Показано влияние корреляций между переходами на форму линии. $\sigma_{\xi}^2 \tau_{\xi} = \sigma_{\lambda}^2 \tau_{\lambda} = 0.05 \omega_0^2$, $\sigma_{\Omega}^2 = \sigma_{\Xi}^2 = 0$, $k_{\xi\lambda} = 0.5 \omega_0^2$ (сплошная линия), $k_{\xi\lambda} = 0$ (пунктир).

Литература

1. Ахманов С.А., Дьяков Ю.Е., Чиркин А.С. Введение в статистическую радиофизику и оптику. – М.: Наука. 1981. 640 с.
2. Gorokhov A.V., Mikhailov V.A. // Symmetry Methods in Physics. 1992. pp. 120.
3. Goychuk I.A. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. No. 6. pp. 6267-6270.
4. Goychuk I.A., Petrov E.G. // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. No. 3. pp. 2392-2400.
5. Горохов А.В., Михайлов В.А. // Теоретическая физика. 2000. Т. 1. С. 54-62.
6. Михайлов В.А. // Теоретическая физика. 2006. Т. 7. С. 93-101.
7. Горохов А.В. Методы теории групп в задачах квантовой физики. Ч.3. – Куйбышев. 1983. 96 с.
8. Gorokhov A.V., Mikhailov V.A. // Proc. SPIE. 1997. V. 3239. pp. 256-260.

Формирование локализованных волновых пакетов в атоме водорода под действием ультракоротких лазерных импульсов

В.Л. Дербов, Н.И. Тенер

Введение

Ридберговские состояния атомов отличаются особыми свойствами вследствие большого размера, длительного радиационного времени жизни, слабой связи электрона и высокой чувствительности к воздействию внешних полей. В последние годы ридберговские атомы привлекают внимание как источники и детекторы терагерцевого излучения [1], применяемого в материаловедении и биофизике.

Волновые пакеты ридберговских состояний сочетают свойства квантовых и классических объектов, которые могут быть локализованы в пространстве и двигаться по классической кеплеровской орбите. По сути, они являются практическим воплощением планетарной модели атома. Такие состояния могут служить для изучения классического предела атома, управления поведением ридберговского электрона [2], сжатия электромагнитного поля в резонаторе [2]. Наряду с теоретическим описанием [4], в литературе были представлены методы, обеспечивающие формирование таких пакетов с использованием особых комбинаций внешних полей [5-10]. Более простой метод подразумевает действие на водородоподобный атом короткого лазерного импульса высокой интенсивности со специально подобранными параметрами поля [7-10]. Однако, генерация таких импульсов в УФ диапазоне, требуемая для резонансного возбуждения атома водорода из основного состояния, является достаточно сложной задачей.

В данной работе мы рассматриваем возможность формирования локализованных волновых пакетов в результате возбуждения атома водорода ультракороткими высокоинтенсивными импульсами реально существующих лазерных систем [11-12]. Несущая частота лазерного поля в этом случае много меньше частот переходов из основного состояния, поэтому воздействие является сильно нерезонансным, однако большая спектральная ширина импульса и его высокая интенсивность допускают эффективное возбуждение атома. Таким образом, имеет место сверхсильное, сверхкороткое и сильно нерезонансное воздействие на атом, что вызывает необходимость прямого непертурбативного решения уравнения Шрёдингера. В данной работе уравнение Шрёдингера решалось численно с использованием разложения волновой функции по базису большого числа собственных состояний атома водорода, принадлежащих дискретному и непрерывному спектру. На основе полученных результатов проведено исследование структуры и формы волнового пакета в зависимости от параметров импульса, оценено влияние различных механизмов переноса заселенности на возбужденные уровни, оценены величины ионизационных потерь в системе.

Модель взаимодействия атома с лазерным полем

Для исследования динамики заселенностей в атоме численно решается уравнение Шрёдингера для амплитуд заселенностей в базисе стационарных состояний атома водорода дискретного и непрерывного спектра. Учитывая пределы применимости дипольного приближения, в модель включались дискретные уровни с $n = 1 \div 20$. Для ограничения числа уравнений, непрерывный спектр задается в дискретном представлении [10], последовательностью состояний, заданных через равные значения волнового числа k . Всего используется 20 состояний, с интервалом 0.04, начиная с $k = 0$. Это позволило рассмотреть диапазон энергий непрерывного спектра от 0 до 0.3 в атомных единицах. Известно, что для хорошей локализации в пространстве волновой пакет должен быть представлен суперпозицией состояний с высокими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел [4], поэтому в модель включались состояния и дискретного, и непрерывного спектра со значениями орбитального и магнитного квантовых чисел l и m от 1 до 10. Волновая функция такой системы может быть представлена в виде [13]:

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

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; w_k - вес квадратуры.

Так как для связывания переходов используется сильное электромагнитное поле, при котором амплитуда импульса достигает порядка 10^9 В/см, необходимо учитывать необратимые потери заселенностей из-за процесса ионизации. В используемой дискретной модели континуума это достигается добавлением в уравнения для амплитуд заселенностей феноменологической ширины уровня для состояний непрерывного спектра:

$$\Gamma_k = \Delta E_k \alpha, \quad (2)$$

где $\Delta E_k = E_{k+1} - E_k$ - разности энергий между двумя соседними состояниями дискретной модели континуума; α - константа, определяющая ширину уровня для состояния непрерывного спектра.

Лазерное поле предполагалось циркулярно-поляризованным с правосторонней поляризацией, поэтому в используемую модель включены только переходы, соответствующие правилам отбора $\Delta l = 1, \Delta m = 1$. Наряду с переходами, сопровождающимися изменением главного квантового числа, учитывались соответствующие правилам отбора «горизонтальные» переходы между подуровнями с

одинаковым значением главного квантового числа n и различными значениями l и m .

Подстановка выражения (1) в уравнение Шредингера дает систему уравнений для амплитуд заселенностей, которая решалась численно

$$\frac{dC_{nl}(t)}{dt} = i \sum_k \sum_{l'=\pm 1} d_{nl}^{kl\pm 1} \text{Exp}[\pm i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{k,l\pm 1}(t) w_k +$$

$$+ i \sum_{n'} \sum_{l'=\pm 1} d_{nl}^{n'l\pm 1} \text{Exp}[i(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})t] E(t) \cdot C_{n',l\pm 1}(t) \quad (3)$$

$$\frac{dC_{kl}(t)}{dt} = -\frac{\Gamma_k}{2} C_{kl}(t) + i \sum_n \sum_{l'=\pm 1} d_{kl}^{n,l\pm 1} \text{Exp}[\pm i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{n,l\pm 1}(t),$$

где $d_{nl}^{kl\pm 1}, d_{nl}^{n'l\pm 1}$ - дипольные матричные элементы переходов, $E(t)$ - напряженность электрического поля. Рассматривались импульсы гауссовой формы $E(t) = E_0 \cdot \text{Exp}[-(2t/T)^2] \sin(\omega t)$, где T - продолжительность импульса, E_0 - амплитуда импульса, ω - его частота.

Результаты численного моделирования

Первоначально исследование выполнялось для одного фемтосекундного импульса. Малая продолжительность воздействия позволяла снизить потери от ионизации по сравнению с более длинным импульсом и обеспечивала большую спектральную ширину, необходимую для связывания переходов, далеких от условия резонанса. Динамика заселенностей в атоме водорода под действием импульса представлена на рис. 1.

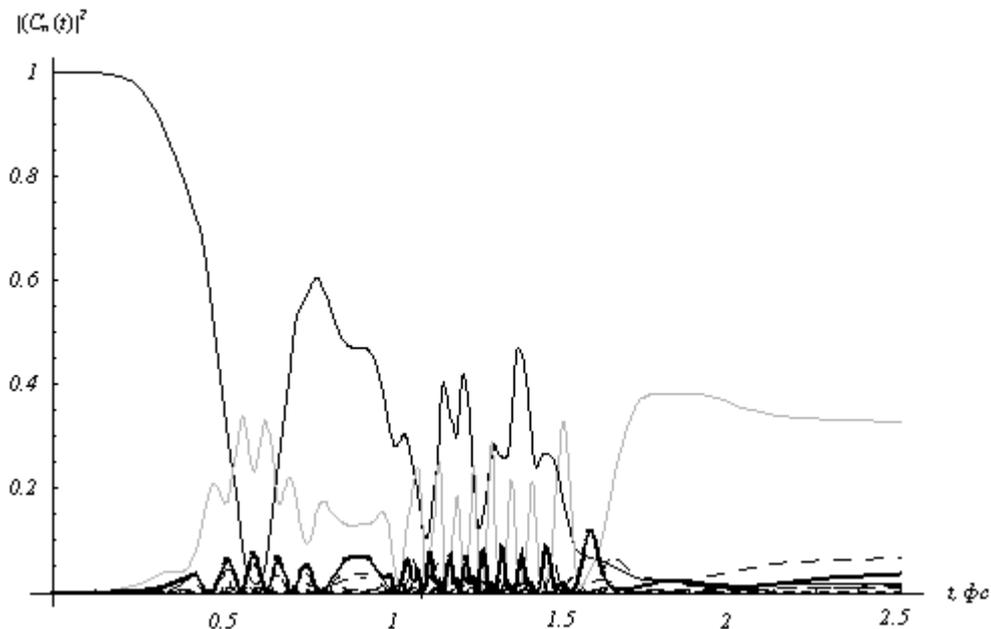


Рис. 1. Динамика заселенностей в результате действия импульса продолжительностью 2 фс, с длиной волны 532 нм и амплитудой $3.57 \cdot 10^9$ В/см. Сплошная линия соответствует основному состоянию, серая - состоянию с $n = 2$, прерывистые линии - состояниям с $n = 3 \div 6, l = 1$, жирная линия - состоянию с $n = 3, l = 2$.

На графике видно, что под действием лазерного импульса практически вся заселенность переносится из основного состояния на возбужденные уровни. Можно отметить, что существенно заселяются только уровни с низкими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел $l = m = 1$. Значительная часть заселенности, примерно 32 %, теряется вследствие ионизации. На основе полученных амплитуд заселенностей построено распределение плотности вероятности сформировавшегося волнового пакета в плоскости x - y , представленное на рис. 2. Можно видеть, что использование одиночного короткого импульса в оптическом диапазоне не обеспечивает хорошей локализации волнового пакета, наблюдается только частичная локализация в пространстве, это объясняется преобладанием в составе суперпозиции состояний с низкими значениями l и m . Большой степенью локализацией волнового пакета характеризуется действие двух импульсов представленное на рис. 3.

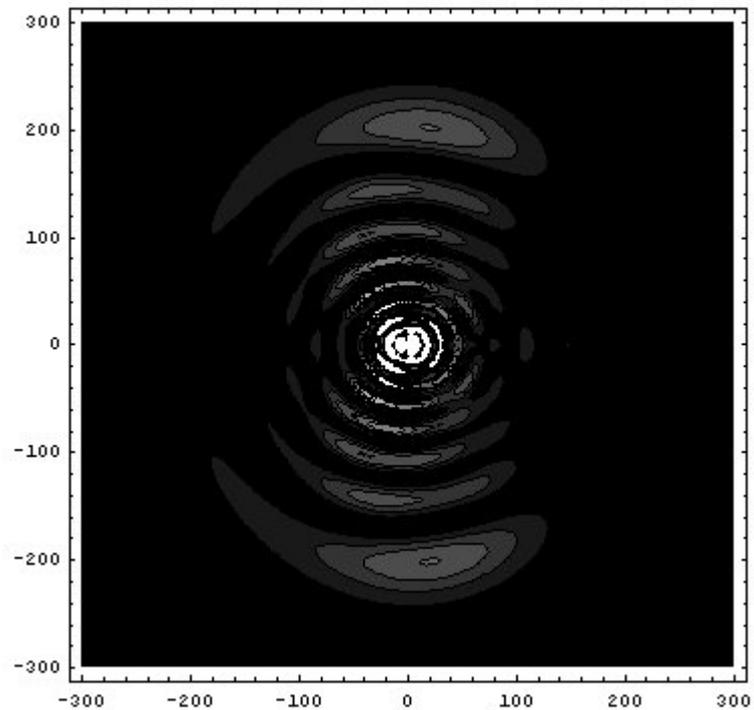


Рис. 2. Распределение плотности вероятности после действия импульса продолжительностью 2 фс, с длиной волны 532 нм и амплитудой $3.57 \cdot 10^9$ В/см.

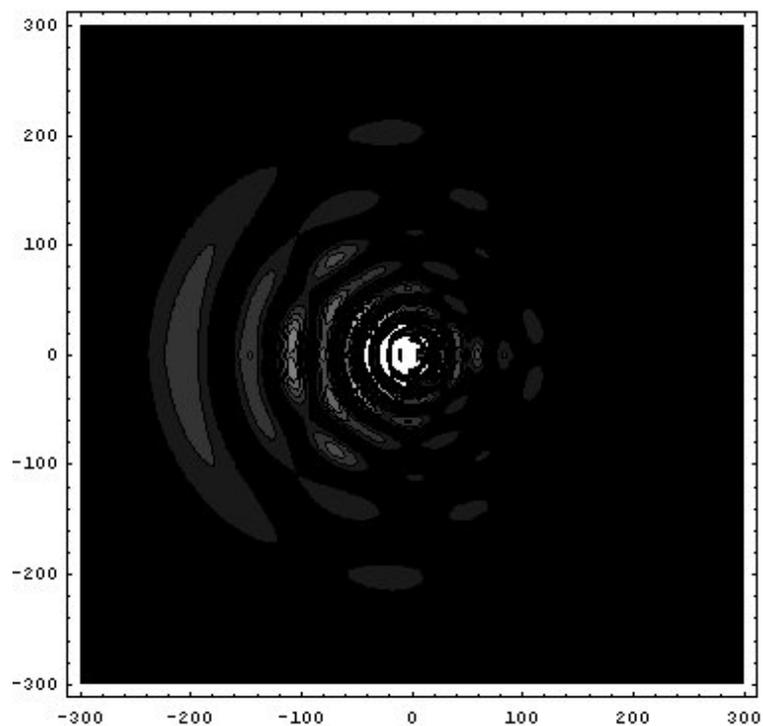


Рис. 3. Распределение плотности вероятности после действия двух импульсов продолжительностью 2 фс, с длиной волны 532 нм и амплитудой $2.04 \cdot 10^9$ В/см.

Полученный под действием двух импульсов с меньшей амплитудой, волновой пакет отличается более выраженной локализацией по угловой переменной. В составе такого пакета представлены состояния с различными значениями орбитального и магнитного квантовых чисел, в том числе высокими, это приводит и к повышению степени локализации. Негативным фактором является то, что при таком способе воздействия ионизируется значительно большая часть атомов 67%. Кольцевая структура обоих

пакетов соответствует радиальным узлам волновой функции. Как показал более детальный анализ, рост главного, орбитального и магнитного квантовых чисел является следствием переходов между дискретными уровнями, между состояниями дискретного и непрерывного спектра, также как и «горизонтальных» переходов. Каждый из этих механизмов переноса заселенности дает свой вклад в общую кинетику заселенностей.

Действие цуга импульсов с более низкой амплитудой поля позволяет повысить значения орбитального и магнитного квантовых чисел, и снизить при этом потери от ионизации. Распределение заселенности по l и m после воздействия 12 импульсов представлено на рис. 4. Часть заселенности (6%) в этом случае остается в основном состоянии, а потери от ионизации составляют 50%.

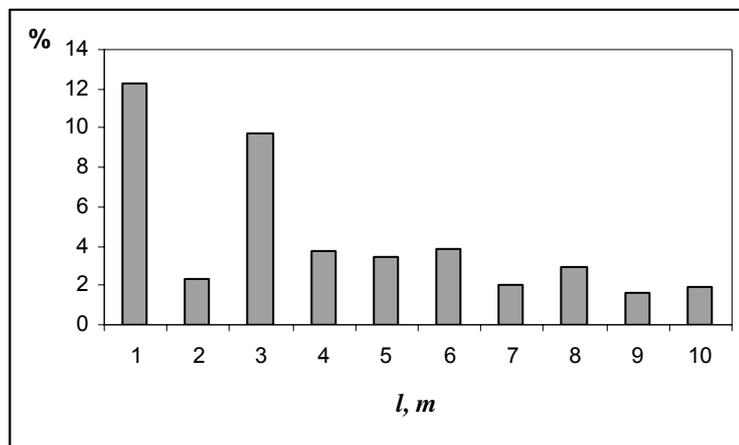


Рис. 4. Распределение заселенности по l и m после действия 12 импульсов продолжительностью 2 фс, с с длиной волны 532 нм и амплитудой $4.59 \cdot 10^8$ В/см.

Заключение

Полученные результаты подтверждают возможность использовать фемтосекундные лазерные импульсы с частотой в оптическом диапазоне для получения волновых пакетов различной степени локализации, существенная часть заселенности при этом теряется вследствие ионизации. Проводилось сравнение действия лазерных импульсов различной длительности, частоты и амплитуды, для нахождения оптимальных условий возбуждения атома. Моделирование показало, что применение фемтосекундных импульсов с частотой в оптическом диапазоне позволяет существенно снизить ионизационные потери при возбуждении локализованных волновых пакетов по сравнению с воздействием импульсов титан-сапфирового лазера [11] длительностью 48 фс и с длиной волны 780 нм, исследование которого проводилось ранее. Потери в этом случае составляли 72% для одиночного импульса и более 90% для цуга импульсов. Применение более коротких импульсов обеспечивает возможность далее повышать значения квантовых чисел, и как следствие степень локализации пакета, так как в этом случае снижается вероятность ионизации атома.

Работа частично поддержана грантом по целевой программе «Развитие потенциала высшей школы» и грантом РФФИ 08-01-00604-а.

Литература

1. Zhou Z., Zhang D., Zhao Z., Yuan J. // Phys. Rev. A. 2009. V. 79. pp. 063413
2. Shapiro E.A., Kalinski M. and Eberly J.H. // J. Phys. B. 2000. V. 33. pp. 3079.
3. Kochaski P., Bialynicka-Birula Z., and Bialynicki-Birula I. // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. pp. 013811.
4. Gaeta Z.D. and Stroud C.R. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. pp. 6308.
5. Gaeta Z.D., Noel M.W., and Stroud C.R. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. pp. 636.
6. Bromage J. and Stroud C.R. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. pp. 4963.
7. Alber G., Ritsch H., and Zoller P. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. pp. 1058.
8. Parker J. and Strong C.R. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. pp. 716.
9. Wolde A. and et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. pp. 2099.
10. Nilsen H.M. and Hansen J. P. // Phys. Rev. A. 2000. V. 63. pp. 011405.
11. Wang H. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. V. 16. pp. 1790.
12. Mero M., Kurdi G., Sipos A., Osvay K. Generation of High-Power Femtosecond Pulses Near 532 nm/ Conference on Lasers and Electro-Optics (2009).
13. Тепер Н.И., Дербов В.Л.// Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2008. Т. 16. № 1. С. 115.

Квазипотенциальный подход к исследованию тонкого расщепления энергетических уровней в водородоподобных атомах

Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова, Ю.Н. Тюхтяев

Показана общность квазипотенциального подхода, дающего в частном случае результаты, полученные другими методами исследования логарифмических вкладов. Указаны границы применимости техники Фелла, даны оценки порядка вкладов за пределами применимости этой техники.

Введение

Предметом исследования являются водородоподобные системы, где основным является электромагнитное взаимодействие. Наличие в спектрах этих систем тонкой и сверхтонкой структуры есть следствие квантово- электродинамических эффектов. В теории водородоподобных атомов развиты различные способы описания, основанные на модифицированном уравнении Дирака [1,2] или квазипотенциальном уравнении типа уравнения Шредингера [3,4]. В институте квантовой оптики Маркса Планка реализуется долговременная программа по измерению частоты $1S - 2S$ в водородоподобных атомах [5]. Применение методов двухфотонной лазерной спектроскопии высокого разрешения позволило существенно повысить точность экспериментальных значений, что стимулирует развитие теоретических методов.

Теоретическая часть

Эффективным методом исследования спектров водородоподобных атомов является квазипотенциальный подход, позволяющий последовательно и полно получить тонкую структуру и величины тонких сдвигов с точностью до четвертого и пятого порядка по α .

Основное уравнение квазипотенциального подхода имеет вид:

$$F^{-1}(E)\Psi_E(\vec{p}) = V(\vec{p}, \vec{q}, E)\Psi_E(\vec{p}) \quad (1)$$

где E – собственное значение полной энергии, $\Psi_E(\vec{p})$ – описывающая систему волновая функция,

$$F = \overline{G_0}(\vec{p}, \vec{q}, E)$$

G_0 – функция Грина двух невзаимодействующих фермионов, $\overline{}$ – означает интегрирование по отдельным энергиям. Квазипотенциал $V(\vec{p}, \vec{q}, E)$ выражается через амплитуду рассеяния T :

$$V = T_+(1 + FT_+)^{-1} \quad (2)$$

операция $(\dots)_+ = u_1^* u_2^* \gamma_{10} \gamma_{20} (\dots) u_1 u_2$ означает проектирование на состояния с положительными

энергиями с помощью дираковских биспиноров $u_i (i=1,2)$, $u_i = N_i \begin{pmatrix} 1 \\ \vec{\sigma} \vec{p} \\ M_{ip} \end{pmatrix}$, $M_{ip} = \varepsilon_{ip} + m_i$,

$$N_i = \sqrt{\frac{M_{ip}}{2\varepsilon_{ip}}}, \varepsilon_{ip} = \sqrt{m_i^2 + p^2}.$$

Сдвиги уровней энергии определяются при решении квазипотенциального уравнения (1) по теории возмущений.

С точностью до второго порядка по теории возмущений поправка к кулоновским уровням энергии равна

$$\Delta E_c = \langle \varphi_c | V_{kin} + \Delta V_{1\gamma} + \Delta V_{2\gamma} + (\Delta V_{1\gamma} + V_{kin}) \frac{|m\rangle \langle m|}{E_n - E_m} (\Delta V_{1\gamma} + V_{kin}) | \varphi_c \rangle \quad (3)$$

где φ_c – кулоновская волновая функция, $\Delta V_{1\gamma} = V_{1\gamma} - v_c$, v_c – кулоновский потенциал, $V_{1\gamma}$ и $V_{2\gamma}$ – квазипотенциалы одно- и двухфотонного обмена соответственно,

$$V_{kin} = (-2\pi)^3 \delta^3(\vec{p} - \vec{q}) \frac{p^4}{2} \left(\frac{1}{m_1 M_{1p}^2} + \frac{1}{m_2 M_{2p}^2} \right)$$

При исследовании тонкого сдвига в водородоподобном атоме, где основным взаимодействием является кулоновское, удобно использовать кулоновскую калибровку фотонного пропагатора.

$$\Delta V_{1\gamma} = (K_c)_+ - v_c + (K_T)_+ \quad (4)$$

где ядра $(K_c)_+$ и $(K_T)_+$ описывают обмен одним кулоновским и одним поперечным фотонами соответственно. Ограничиваясь обменами двумя кулоновским и поперечным фотонами, для величины тонкого сдвига получаем

$$\Delta E = \langle \varphi_c | (K_T)_+ + (\overline{K_c G_0 K_T})_+ - v_c F(K_T)_+ + (\overline{K_T G_0 K_c})_+ - (K_T)_+ F v_c + (K_{cT})_+ + V_{kin} F(K_T)_+ + (K_T)_+ F V_{kin} | \varphi_c \rangle \quad (5)$$

Ядро K_{cT} соответствует перекрестному обмену кулоновским и поперечным фотонами.

Проблема логарифмических вкладов в шестом порядке по α исследовались многократно с применением различных методов и подходов. Значительный успех в этом направлении связан с работами Фелла и группы Хриповича. Техника вычислений, которую предложил Фелл, оказалась наиболее проста и продуктивна. В таблице работы [6] приведены результаты вычислений логарифмических вкладов шестого порядка по α в тонкий сдвиг уровней энергии позитрония. Если исключить из одного из рассматриваемых в таблице интегралов вклады шестого по α порядка, то получим

$$J_F = \int \frac{d\bar{p}}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)} \int \frac{d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)} \frac{1}{(\bar{p} - \bar{q})^2} = 4\pi^4 \ln \alpha^{-1} \quad (6)$$

Этот интеграл, который можно назвать интегралом Фелла, расходится, как впрочем и все остальные в таблице, но его вклад берется, в особом “логарифмическом” промежутке. Имеем точный результат:

$$\int \frac{d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)} \frac{1}{(\bar{p} - \bar{q})^2} = \frac{2\pi^2}{\bar{p}} \arctg \frac{p}{\alpha\mu} \quad (7)$$

Таким образом, интеграл Фелла приводится к виду:

$$J_F = 8\pi^3 \int_0^\infty \frac{p dp}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)} \left(\frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\alpha\mu}{p} \right) \quad (8)$$

Логарифмическую поправку дает его расходящаяся часть в пределах $\mu\alpha^2 < p \leq \mu$. Поэтому с логарифмической точностью имеем

$$J_F = \int \frac{d\bar{p}}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)} \int \frac{d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)} \frac{1}{(\bar{p} - \bar{q})^2} = 4\pi^4 \int_{\mu\alpha^2}^\mu \frac{p dp}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)} = 2\pi^4 \ln \frac{\mu}{\mu\alpha^2} = 4\pi^4 \ln \alpha^{-1} \quad (9)$$

Решение задачи о логарифмических по α вкладах метод квазипотенциала позволяет сделать наиболее полно [7]. Проанализируем вначале выражение для тонкого сдвига уровней энергии атома от обмена одним поперечным фотоном:

$$\Delta E_T = \langle \varphi_{c^*}(\bar{p}) | (K_T)_+ (\bar{p}, \bar{q}) | \varphi_c(\bar{q}) \rangle = \frac{\alpha\pi}{(2\pi)^6} \int d\bar{p} d\bar{q} \varphi_{c^*}(\bar{p}) \varphi_c(\bar{q}) \frac{N_p N_q}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \left\{ -(\bar{p} + \bar{q})^2 \left(\frac{1}{M_{1p}} + \frac{1}{M_{1q}} \right) \left(\frac{1}{M_{2p}} + \frac{1}{M_{2q}} \right) + \frac{(p^2 - q^2)^2}{(\bar{p} - \bar{q})^2 (\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{1q}) (\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{2q})} \right. \\ \left. [4 + 2(p^2 + q^2) \left(\frac{1}{M_{1p} M_{1q}} + \frac{1}{M_{2p} M_{2q}} \right) + \frac{(p^2 + q^2)^2}{M_{1p} M_{2p} M_{1q} M_{2q}}] \right\} \quad (10)$$

Поскольку $\int \frac{(p^2 - q^2)^2 d\Omega_k}{(\bar{p} - \bar{q})^4} = 4\pi$, интеграл Фелла не может появиться при интегрировании функции, пропорциональной выражению в квадратных скобках. Следовательно, для вычисления логарифмического вклада, имеем:

$$\Delta E_T = -\frac{\alpha\pi}{(2\pi)^6} \int d\bar{p} d\bar{q} \varphi_c(\bar{p}) \varphi_{c^*}(\bar{q}) \frac{N_p N_q}{(\bar{p} - \bar{q})^2} (\bar{p} + \bar{q})^2 \left(\frac{1}{M_{1p}} + \frac{1}{M_{1q}} \right) \quad (11)$$

С целью выделения интеграла Фелла необходимо сохранить кулоновский потенциал $v_c = -e^2/(\bar{p} - \bar{q})^2$, но учитывая симметрию по переменным \bar{p} и \bar{q} , можно заменить:

$$-\left(\frac{1}{M_{1p}} + \frac{1}{M_{1q}}\right) \frac{2(p^2 + q^2)}{(\bar{p} - \bar{q})^2} = -\frac{4p^2}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \left(\frac{1}{M_{1p}} + \frac{1}{M_{1q}}\right)$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} \Delta E_T &= -\frac{4\alpha\pi}{(2\pi)^6} \int d\bar{p} \, d\bar{q} \varphi_c^*(\bar{p}) \varphi_c(\bar{q}) \frac{N_p N_q}{(\bar{p} - \bar{q})^2} p^2 \left(\frac{1}{M_{1p}} + \frac{1}{M_{1q}}\right) = \\ &= -\frac{4\alpha^6 \mu^5}{\pi^3 m_2} \int \frac{d\bar{p}}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)} \int \frac{N_q d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2 (\bar{p} - \bar{q})^2} \left(\frac{1}{2m_1} + \frac{1}{M_{1q}}\right) \end{aligned} \quad (12)$$

Представим теперь это выражение в виде:

$$\Delta E_T = -\frac{4\alpha^6 \mu^5}{\pi^3 m_2} \int \frac{d\bar{p}}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)} \int \frac{d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2 (\bar{p} - \bar{q})^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{q^2}{2m_1 M_{1q}}\right) (1 - (1 - N_q)) \quad (13)$$

$$\text{где } 1 - N_q = \frac{q^2}{2\varepsilon_{1q}(1 + N_q)M_{1q}}.$$

При перемножении скобок вклад порядка α^6 дают только слагаемые, пропорциональные q^2 , и таким образом

$$\Delta E_T(\alpha^6) = \frac{2\alpha^6 \mu^5}{\pi^3 m_1 m_2} \int \frac{d\bar{p}}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)} \int \frac{d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2 (\bar{p} - \bar{q})^2} \left(\frac{1}{(\varepsilon_{1q} + m_1)(1 + N_q)} + \frac{1}{M_{1q}^2}\right) \quad (14)$$

Оба слагаемых содержат интегралы Фелла J_F , но один из интегралов получается при разложении величины N_q , а другой – M_{1q} . Отмечая это, запишем:

$$\Delta E_T = \Delta E_T(N_q \neq 1) + \Delta E_T(N_q = 1) \quad (15)$$

При замене $\varepsilon_{1q} \rightarrow m_1$ находим:

$$\Delta E_T(N_q \neq 1) = \Delta E_T(N_q = 1) = \frac{\alpha^6 \mu^5}{2\pi^3 m_1 m_2} J_F = \frac{2\alpha^6 \mu^5}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \quad (16)$$

Отметим, что в работах [8,9] $N_p N_q$ полагалось равным единице. Зависимость итерационных членов в выражении (5) от величины нормировочного множителя дираковского биспинора оказывается различна

$$E^3 = -\langle \varphi_c | (K_T)_+ F V_c | \varphi_c \rangle = -\frac{2\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \text{ при } N_q \neq 1 \quad (17)$$

$$E^4 = \langle \varphi_c | (K_T)_+ F V_{kin} | \varphi_c \rangle = -\frac{2\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \text{ при } N_q = 1 \quad (18)$$

Отсюда следует, что часть вклада (16) при $N_q \neq 1$ компенсируется в сумме с величиной (19). Однако, существует симметричный итерационный член

$$E^5 = -\langle \varphi_c | v_c F (K_T)_+ | \varphi_c \rangle = -\frac{2\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \text{ при } N_q \neq 1 \quad (19)$$

Для анализа этой поправки, возникающей из-за отличия нормировочного множителя от единицы, необходимо рассмотреть двухфотонные обмены в выражении (5).

Величина сдвига от параллельного обмена кулоновским и поперечным фотонами с требуемой точностью определяется выражением:

$$\begin{aligned} \Delta E_{cT} &= -\frac{4\alpha^7 \mu^5}{\pi^6 m_2} \int \frac{N_p d\bar{p}}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_q d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \\ &\int \frac{d\bar{k}}{(\bar{k} - \bar{p})^2 (\bar{k} - \bar{q})^2 (k^2 + \alpha^2 \mu^2)} \frac{M_{1k}}{\varepsilon_{1k}} [f_1(\bar{k}) + f_2(\bar{p}, \bar{k}) + f_3(\bar{q}, \bar{k})] \end{aligned} \quad (20)$$

$$\text{где } f_1(\bar{k}) = \frac{k^2}{2} \left(3 + \frac{M_{1k}}{M_{1q}}\right) - \frac{(\varepsilon_{1k} - \varepsilon_{1q})(\varepsilon_{2k} - \varepsilon_{2q})}{(\bar{k} - \bar{q})^2} \left(2m_2 M_{1k} + \frac{k^2}{2} \left(\frac{M_{1k}}{2m_2} + \frac{2m_2}{M_{1q}}\right)\right),$$

$$f_2(\bar{p}, \bar{k}) = \bar{p}\bar{k} \left(\frac{k^2}{M_{1p}M_{1k}} - \frac{(k^2 - q^2)^2}{(\bar{k} - \bar{q})^2} \left(\frac{M_{1k}}{2m_2^2(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{1q})} + \frac{1}{M_{1p}(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{1q})} \right) \right),$$

$$f_3(\bar{q}, \bar{k}) = \frac{q^2}{2} \left(1 + 3 \frac{M_{1k}}{M_{1q}} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M_{1k}}{M_{1q}} \right) (\bar{k} - \bar{q})^2 + \frac{1}{2} (k^2 - q^2)^2 \left(\frac{M_{1k}}{2m_2} + \frac{2m_2}{M_{1q}} \right) \frac{1}{2m_2(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{1q})} -$$

$$- \frac{q^2(k^2 - q^2)^2}{2(\bar{k} - \bar{q})^2 2m_2(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{1q})} \left(\frac{M_{1k}}{2m_2} + \frac{2m_2}{M_{1q}} \right)$$

Поправка от блока $f_1(\bar{k})$ представляется выражением

$$\Delta E(f_1) = - \frac{\alpha^7 \mu^5}{\pi^6 m_2} \int \frac{N_p d\bar{p}}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_q d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d\bar{k}}{(\bar{k} - \bar{p})^2 (\bar{k} - \bar{q})^2 (k^2 + \alpha^2 \mu^2)} \frac{M_{1k}}{\varepsilon_{1k}} \left[\frac{k^2}{2} \left(3 + \frac{M_{1k}}{M_{1q}} \right) - \frac{(k^2 - q^2)^2}{k_q^2 (\varepsilon_{1q} + \varepsilon_{1k})} \left(M_{1k} + \frac{k^2}{2M_{1q}} \right) \right] \quad (21)$$

Последний член, пропорциональный $\frac{(k^2 - q^2)^2 k^2}{(\bar{k} - \bar{q})^4}$ не приводится к интегралу Фелла, так как

$$\int \frac{(k^2 - q^2)^2 k^2 d^3 q}{(\bar{k} - \bar{q})^4 (k^2 + \alpha^2 \mu^2)} \cong 4\pi \quad (22)$$

и необходимый фактор $(k^2 + \alpha^2 \mu^2)^{-1}$ исчезает.

В оставшихся выражении требуется выделить степень q^2 для погашения фактора $(q^2 + \alpha^2 \mu^2)$, что достигается преобразованием

$$\frac{M_{1k}}{\varepsilon_{1k}} \left(3 + \frac{M_{1k}}{M_{1q}} \right) = 8 - \frac{2q^2}{M_{1q}^2} \approx 8 - \frac{2q^2}{2m_1^2}.$$

Тогда получает

$$\Delta E_{cT}^1 = - \frac{\alpha^7 \mu^5}{2\pi^6 m_2} \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 k}{(\bar{k} - \bar{p})^2 (k^2 + \alpha^2 \mu^2)} \left[\frac{N_p N_q}{(\bar{k} - \bar{q})^2} \left(8k^2 - \frac{k^2 q^2}{2m_1} \right) - 4N_p \right] \quad (23)$$

Выражение, содержащее фактор $\frac{k^2 q^2}{(\bar{k} - \bar{q})^2}$ обеспечивает логарифмический вклад при $N_p N_q = 1$.

$$\Delta E_{cT}^1(N_p N_q = 1) = \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \quad (24)$$

В остальных членах для выделения вклада $\alpha^6 \ln \alpha^{-1}$ требуется учесть нормировочные множители более детально.

$$N_p = 1 - \frac{p^2}{2\varepsilon_{1p}(1 + N_p)M_{1p}} \Rightarrow - \frac{p^2}{8m_1^2}.$$

Поэтому произведение нормировочных множителей $N_p N_q$ с учетом симметрии подынтегрального выражения по \bar{p} и \bar{q} обеспечивает требуемый для интеграла Фелла фактор:

$$N_p N_q = 1 - 2(1 - N_p) + (1 - N_p)(1 - N_q) \Rightarrow - \frac{p^2}{\varepsilon_{1p}(1 + N_p)M_{1p}} \approx - \frac{p^2}{4m_1^2}.$$

Итак, детальный учет факторов N_p и N_q обеспечивает весьма существенную логарифмическую поправку, которая оказывается в три раза больше предыдущей.

$$\Delta E_{cT}^1(N_p N_q \neq 1) = 3 \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \quad (25)$$

В отличие от f_1 функция f_2 в выражении (22) содержит зависимость от внешнего импульса \bar{p} .

$$\Delta E_{cT}^2 = -\frac{4\alpha^7 \mu^5}{\pi^6 m_2} \int \frac{N_p d\bar{p}}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_q d\bar{q}}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d\bar{k}}{(\bar{k} - \bar{p})^2 (\bar{k} - \bar{q})^2 (k^2 + \alpha^2 \mu^2)} \frac{M_{1k}}{\varepsilon_{1k}} f_2(\bar{p}, \bar{k}) \quad (26)$$

Преобразуя матричную структуру f_2 , выделяем члены, пропорциональные $q^2(\bar{p}\bar{k})$, которые обеспечивают вклады порядка α^7 . В оставшемся выражении выполняя интегрирование по \bar{q} , получаем выражение:

$$\Delta E_{cT}^2 = -\frac{2\alpha^8 \mu^6}{\pi^4 m_2} \int \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{(\bar{p}\bar{k}) d^3 k}{(\bar{p} - \bar{k})^2 (k^2 + \alpha^2 \mu^2)} \frac{1}{M_{1k} M_{1p}}, \quad (27)$$

которое логарифмических вкладов не дает.

В блоке ΔE_{cT}^3 , содержащем функцию f_3 , после выделения в матричном выражении членов порядка α^6 , содержащих q^2 и k^2 , получим

$$\Delta E_{cT}^3 = -\frac{\alpha^6 \mu^4}{2\pi^4 m_2} \int \frac{N_p d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{M_{1k} d^3 k}{(\bar{p} - \bar{k})^2 (k^2 + \alpha^2 \mu^2)^2 \varepsilon_{1k}} \left[q^2 \left(1 + 3 \frac{M_{1k}}{M_{1q}} \right) - 2 \frac{k^2 q^2}{M_{1q} (\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{1q})} \right] \quad (28)$$

В последнем члене, пропорциональном $k^2 q^2$, имеются все необходимые элементы для выделения логарифмического интеграла Фелла. В первом же члене требуется выделить дополнительную степень k^2 , что достигается преобразованием

$$\left(1 + 3 \frac{M_{1k}}{M_{1q}} \right) \frac{M_{1k}}{\varepsilon_{1k}} = 8 + \frac{6k^2}{M_{1k} M_{1q}} - \frac{4k^2}{\varepsilon_{1k} M_{1k}} \Rightarrow -\frac{k^2}{2m_1^2}.$$

Учет нормировочного множителя N_q не изменяет логарифмической поправки ΔE_{cT}^3

$$\Delta E_{cT}^3 = -\frac{\alpha^6 \mu^4}{2\pi^4 m_2 m_1^2} \int \frac{q^2 d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{k^2 d^3 k}{(\bar{p} - \bar{k})^2 (k^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} = 2 \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_2 m_1} \ln \alpha^{-1} \quad (29)$$

Итак, логарифмический вклад выражения (22) оказывается следующим

$$\Delta E_{cT} = \Delta E_{cT}^1 + \Delta E_{cT}^2 + \Delta E_{cT}^3 = \Delta E_{cT}(N_p N_q = 1) + \Delta E_{cT}(N_p N_q \neq 1) \quad (30)$$

где

$$\Delta E_{cT}(N_p N_q = 1) = 3 \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1},$$

$$\Delta E_{cT}(N_p N_q \neq 1) = 3 \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1}.$$

Полученные результаты оформим в виде таблицы

Суммарный логарифмический результат, соответствующий выражению (5),

$$\Delta E_{cT} = 2 \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \quad (31)$$

компенсируется учетом вклада от обмена двумя поперечными фотонами [9]

$$\Delta E_{TT} = -2 \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \ln \alpha^{-1} \quad (32)$$

Следовательно, возникающая в однофотонном обмене дополнительная поправка, связанная с учетом отличия нормировочных множителей от единицы, уничтожается в сумме диаграмм, следующих из квазипотенциальной теории возмущений.

Заключение

Таким образом, при расчетах логарифмических по α членов ряда теории возмущений в квазипотенциальном подходе необходимо учитывать отличие нормировочного множителя дираковских биспиноров от единицы.

Показано, что квазипотенциальная теория позволяет правильно определить величины тонких сдвигов с точностью до $\alpha^6 \ln \alpha^{-1}$. Описанная теория возмущений открывает возможность исследования методом квазипотенциала поправок высшего порядка по α .

Таблица 1. Логарифмические поправки порядка α^6

	$N_p N_q = 1$	$N_p N_q \neq 1$	Σ
ΔE_T	2	2	4
ΔE^2	0	-4	-4
ΔE^3	-4	0	-4
ΔE_{cT}	3	3	6
Σ	1	1	2

Литература

1. Groutch H., Yennie D.R. //Rev. Mod. Phys. 1969. V.41. №2. pp.350–374
2. Pachucki K. // Phys. Rev. 1988. V.51. №3. pp.1854–1861
3. Faustov R.N. //The international winter school of theoretical physics at the JINR 1964. V.2. pp.108–116
4. Тюхтяев Ю.Н. //ТМФ 1982. Т.53. №3. С.419–428
5. Neiring N., Holzwarth R., Reichert J. et al. // Phys. Rev. 2000. V.84. №24. pp.5496–5499
6. Fell R.N. Single transverse photon correction to the $2S$ energy levels of positronium / Preprint BUM 01742 Massachusetts, P.40, 1992.
7. Бойкова Н.А., Бойкова О.А., Тюхтяев Ю.Н., Фаустов Р.Н. // Теоретическая физика 2007. Т. 8. С.124–130
8. Khriplovich I.B., Milstein A.I., Yelkhovsky A.S. // Phys. Lett. B 1992. V. 282. pp.237–242
9. Fell R.N., Khriplovich I.B., Milstein A.I., Yelkhovsky A.S. // Phys. Lett. A 1993. V. 181. pp.172–174
10. Бойкова Н.А., Бойкова О.А., Тюхтяев Ю.Н., Фаустов Р.Н. Исследование аномально больших логарифмических вкладов при решении задачи об отдаче ядра квазипотенциальным методом // Проблемы оптической физики и биофотоники С. 118–124, 2008.

СПЕКТРОСКОПИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Аналитические представления частот и элементов тензора формы возбужденных колебаний молекул

С. П. Гавва, А. Н. Сальников

На основании матричной аналитической теории возмущений предложен метод исследования изменений частот и элементов формы возбужденных колебаний молекул. Получены формулы, определяющие смещения центров полос и элементов тензора формы колебаний до n -го порядка теории возмущений.

Введение

В теории колебательных спектров молекул [1-3] фундаментальная задача по расчету частот и элементов формы нормальных колебаний состоит в решении специального уравнения $DL = \Lambda L$, полученного в результате одновременно приведения двух квадратичных форм с помощью одних и тех же конгруэнтных преобразований для кинетической и потенциальной энергии. В этом уравнении матрица D определяется произведением матрицы коэффициентов кинематического взаимодействия G на матрицу силовых постоянных F : $D = GF$. Собственные значения матрицы D , являющиеся элементами диагональной матрицы Λ , пропорциональны квадратам частот нормальных колебаний молекул, а элементы столбцов матрицы L формы колебаний совпадают с координатами соответствующих собственных векторов.

Матричная форма записи основного колебательного уравнения, переход от него к вековому уравнению и способы решения этих уравнений определяют целесообразность применения в теоретических исследованиях по решению важной и актуальной проблемы спектроскопии о влиянии возмущений колебаний молекул на изменение частот, элементов формы колебаний с использованием результатов спектрального анализа матричной теории возмущений для собственных значений и соответствующих собственных векторов.

Следует заметить, что в классической теории колебаний молекул [2,3], которая использует матричную алгебру в качестве математического аппарата, исследования о влиянии возмущений колебаний на изменение частот не проводились, поскольку в литературе отсутствуют публикации по решению этой проблемы. Влияние возмущений на элементы формы колебаний рассматривалось в [4], однако формулы, приведенные в этой работе, по определению производных второго и более высокого порядков от элементов формы колебаний по нормальным координатам получены на основании только линейной зависимости декартовых координат колеблющихся атомов от нормальных координат. Поэтому во всех определяющих выражениях в [4] нигде не учитываются производные более высокого порядка, а только первого от естественных координат по нормальным координатам. Следовательно, расчеты по этим формулам содержат ошибки, порядок которых совпадает с порядком определяемых молекулярных параметров.

В настоящей работе предлагается другой подход в исследовании возбужденных колебательных состояний молекул. На основании утверждений матричной теории возмущений о том, что, если матрица $D(\varepsilon)$ имеет аналитические возмущения, то существуют аналитические представления для ее собственных значений $\lambda_i(\varepsilon)$ и соответствующих собственных векторов $L_i(\varepsilon)$, здесь ε – параметр теории возмущений. Целью работы является применение этих результатов спектрального анализа матричной теории возмущений к моделированию возбужденных колебательных состояний многоатомных молекул и исследованию влияния возмущений на особенности внутримолекулярной динамики и изменения частот.

Основные положения метода

Теоретические положения и утверждения матричной теории возмущений собственных значений и соответствующих собственных векторов, численные методы решения этой алгебраической проблемы, анализ и оценки погрешностей результатов, полученных при вычислениях, впервые в таком комплексном подходе были изложены в монографии Уилкинсона [5]. Исследуемая алгебраическая проблема матричного спектрального анализа состоит в следующем: невозмущенная матрица A имеет простые собственные значения $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, n)$ и соответствующие им собственные векторы $\mathbf{x}(i = 1, 2, \dots, n)$; если матрица A_1 является возмущением A , то как изменяются собственные значения $\lambda_i(\varepsilon)$ и векторы $\mathbf{x}_i(\varepsilon) (i = 1, 2, \dots, 4)$ возмущенной матрицы $(A + \varepsilon A_1)$. В алгебраической теории возмущений эта задача

решается в терминах характеристического полинома, на основании которого записывается характеристическое уравнение для невозмущенной матрицы

$$\det(\lambda I - A_0) = \lambda^n + C_{n-1}\lambda^{n-1} + C_{n-2}\lambda^{n-2} + \dots + C_0 = 0, \quad (1)$$

тогда характеристическое уравнение для возмущенной матрицы $(A_0 + \varepsilon A_1)$ определяется аналогичным способом, только с коэффициентами, зависящими от ε – параметра малости теории возмущений

$$\det(\lambda I - A_0 - \varepsilon A_1) = \lambda^n + C_{n-1}(\varepsilon)\lambda^{n-1} + C_{n-2}(\varepsilon)\lambda^{n-2} + \dots + C_0(\varepsilon) = 0, \quad (2)$$

в котором $C_r(\varepsilon)$ – полином степени $(n-r)$ от ε и $C_r(0) = C_r$

$$C_r(\varepsilon) = C_r + C_{r1}\varepsilon + C_{r2}\varepsilon^2 + \dots + C_{r, n-r} \varepsilon^{n-r}. \quad (3)$$

На основании теоретических утверждений алгебраической теории возмущений [5], в случае если λ_i – простой корень уравнения (1), то для достаточно малого ε существует простое собственное значение $\lambda_i(\varepsilon)$, которое определяется сходящимся степенным рядом

$$\lambda_i(\varepsilon) = \lambda_i + k_1\varepsilon + k_2\varepsilon^2 + k_3\varepsilon^3 + \dots + k_n\varepsilon^4 + \dots, \quad (4)$$

$(i = 1, 2, \dots, n)$

и для него выполняется условие $\lambda_i(\varepsilon) \rightarrow \lambda_i$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ с оценкой порядка погрешности

$$|\lambda_i(\varepsilon) - \lambda_i| = o(\varepsilon) \quad (5)$$

независимо от кратности остальных собственных значений [5]. В более поздней работе [6] определены верхние границы изменений собственных значений; если $|A_1| \leq \varepsilon |A|$, то

$$|\lambda_i(\varepsilon) - \lambda_i| \leq \varepsilon |y'_i| |A| \left| \sum_{j=1}^n |x_j| \right|, \quad (6)$$

$(i = 1, 2, \dots, n)$ где y_i – левый собственный вектор матрицы A .

Для определения соответствующего возмущенного собственного вектора $x_i(\varepsilon)$ получают сначала явные выражения координат невозмущенного собственного вектора x_i ($i = 1, 2, \dots, n$). В алгебраической теории собственных значений и собственных векторов [5] показано, если λ_i – простое собственное значение, то матрица $(A - \lambda_i I)$ имеет, по крайней мере, один отличный от нуля минор порядка $(n-1)$. Без ограничения общности можно предположить, что он лежит в первых $(n-1)$ строках $(A - \lambda_i I)$. Из теории линейных уравнений известно, что в качестве координат собственного вектора x_i можно взять вектор, координатами которого являются алгебраические дополнения

$$(A_{n1}, A_{n2}, \dots, A_{nn}), \quad (7)$$

здесь в качестве i – ой координаты взято A_{ni} – алгебраическое дополнение (n, i) – го элемента матрицы $(A - \lambda_i I)$. Каждое A_{ni} в (7) является полиномом от λ_i степени не выше $(n-1)$.

Применим эти утверждения для возмущенной матрицы $(A + \varepsilon A_1)$. Если обозначить соответствующие собственные векторы через $x_i(\varepsilon)$ ($i = 1, 2, \dots, n$), то из (7) следует, что координаты вектора $x_i(\varepsilon)$ – это полиномы от $\lambda_i(\varepsilon)$ и ε . Поскольку степенной ряд для $\lambda_i(\varepsilon)$ (4) сходится для достаточно малых ε , каждая координата вектора $x_i(\varepsilon)$ представима сходящимся степенным рядом по ε , а постоянный член равен x_i , который является собственным вектором невозмущенной матрицы A , поэтому имеет место представление

$$x_i(\varepsilon) = x_i + \varepsilon z_1 + \varepsilon^2 z_2 + \dots + \varepsilon^n z_n + \dots, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (8)$$

в котором $\mathbf{x}_i(\varepsilon) \rightarrow \mathbf{x}_i$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, а погрешность имеет порядок $|\mathbf{x}_i(\varepsilon) - \mathbf{x}_i| = O(\varepsilon)$ [5]. В [6] для собственных векторов получены строгие оценки границы изменений

$$|\mathbf{x}_i(\varepsilon) - \mathbf{x}_i| \leq \varepsilon |T| (I - \varepsilon D_i |T^{-1}| |A| |T|)^{-1} D_i |T^{-1}| |A| |\mathbf{x}_i| \quad (9)$$

где T – матрица, которая диагонализует матрицу A : $T^{-1}AT = \Lambda$. Матрица D_i равна

$$D_i = \text{diag} \left(\frac{1}{|\lambda_1 - \lambda_i| - |\sigma \lambda_i|}, \dots, 0_i, \dots, \frac{1}{|\lambda_n - \lambda_i| - |\sigma \lambda_i|} \right). \quad \text{Заметим, что если } \varepsilon \text{ совпадает с}$$

компьютерной точностью, то (6) и (9) можно использовать для оценки влияния погрешностей промежуточных вычислений на точность решения рассматриваемой задачи.

Теперь каждый вектор \mathbf{z}_i из (8) записывается через линейную комбинацию векторов \mathbf{x}_i матрицы A

$$\mathbf{z}_i = \sum_{j=1}^n C_{ji} \mathbf{x}_j. \quad (10)$$

и подставляя опять в (8), тогда для возмущенного собственного вектора $\mathbf{x}_i(\varepsilon)$, собрав члены с \mathbf{x}_i , получается выражение

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_i(\varepsilon) = & (\varepsilon C_{11} + \varepsilon^2 C_{12} + \dots) \mathbf{x}_1 + (\varepsilon C_{21} + \varepsilon^2 C_{22} + \dots) \mathbf{x}_2 + \dots \\ & + (1 + \varepsilon C_{i1} + \varepsilon^2 C_{i2} + \dots) \mathbf{x}_i + (\varepsilon C_{n1} + \varepsilon^2 C_{n2} + \dots) \mathbf{x}_n. \end{aligned} \quad (11)$$

Степенные ряды, стоящие в скобках (11), сходятся. Это утверждение следует из абсолютной сходимости рядов (8). Поскольку вектор $\mathbf{x}_i(\varepsilon)$ определяется с точностью до множителя, то разделив обе части выражения (11) на i -ю скобку; так как при достаточно малых ε она не равна нулю, преобразованный таким способом вектор $\mathbf{x}_i(\varepsilon)$ записывается теперь следующим образом

$$\mathbf{x}_i(\varepsilon) = \mathbf{x}_i + (\varepsilon t_{11} + \varepsilon^2 t_{12} + \dots) \mathbf{x}_1 + \dots + (\varepsilon t_{n1} + \varepsilon^2 t_{n2} + \dots) \mathbf{x}_n. \quad (12)$$

Выражения, стоящие в скобках (12), также являются сходящимися степенными рядами для достаточно малых ε . Заметим, что представление (12) справедливо для нормированных собственных векторов $\mathbf{x}_i (i = 1, 2, \dots, n)$.

Изменения частот и элементов формы колебаний молекул

Основное уравнение классической теории колебаний молекул, записанное в матричной форме, по своему типу относится к уравнению по определению собственных значений и собственных векторов матрицы $D = GF$. Собственные значения матрицы D пропорциональны квадратам частот нормальных колебаний $\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \omega_i^2 (i = 1, 2, \dots, 3N - 6)$, где N – число атомов в молекуле. Собственные векторы $\mathbf{L}_i (i = 1, 2, \dots, 3N - 6)$, соответствующие λ_i , определяются элементами столбцов матрицы формы нормальных колебаний L . Алгебраический метод определения изменений частот $\omega_i (i = 1, 2, \dots, 3N - 6)$ и элементов формы колебаний молекул основывается на теоретических утверждениях матричной теории возмущений Уилкинсона [5] о существовании представлений в виде степенных сходящихся рядов для собственных значений и собственных векторов возмущенной матрицы $(D + \varepsilon D_1)$, где матрица D_1 является возмущением для D . Применять алгебраическую теорию возмущений к исследованию изменений частот и элементов формы возбужденных колебаний молекул впервые было предложено в работе [7]. Если записать сходящиеся ряды, аналогичные (4), для возмущенных собственных значений $(i = 1, 2, \dots, 3N - 6)$

$$\lambda_i(\varepsilon) = \lambda_i + \varepsilon k_1^{\lambda_i} + \varepsilon^2 k_2^{\lambda_i} + \dots + \varepsilon^n k_n^{\lambda_i} + \dots \quad (13)$$

а для собственных векторов, аналогичных ряду (12),

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_i(\varepsilon) = & \mathbf{L}_i + (\varepsilon t_{11}^{\lambda_i} + \varepsilon^2 t_{12}^{\lambda_i} + \dots) \mathbf{L}_1 + \dots \\ & + (\varepsilon t_{3N-6,1}^{\lambda_i} + \varepsilon^2 t_{3N-6,2}^{\lambda_i} + \dots) \mathbf{L}_{3N-6}, \end{aligned} \quad (14)$$

где i – номер нормального колебания, $i = 1, 2, \dots, 3N - 6$, то задача сводится к определению коэффициентов возмущения $k_j^{\lambda_i}$ и $t_{ij}^{\lambda_i}$ соответственно из (13) и (14).

В рамках алгебраического метода Уилкинсон ввел параметры S_i и β_{ij} [5]. Величина S_i равна скалярному произведению транспонированного i -го левого собственного вектора на правый. В теории колебаний такими векторами для матрицы D являются \mathbf{L}_i^{-1} и \mathbf{L}_i , поэтому для них выполняются равенства

$$S_i = \left| (\mathbf{L}_i^{-1})' \mathbf{L}_i \right| = 1, \quad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6), \quad (15)$$

в силу ортогональности матрицы формы колебаний L . Величины β_{ij} определяются соотношениями

$$\beta_{ij} = (\mathbf{L}_i^{-1})' D_1 \mathbf{L}_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, 3N - 6) \quad (16)$$

с матрицей возмущения D_1 .

На основании матричного уравнения нормальных колебаний, после подстановки в него введенных матриц получают уравнение

$$(D + \varepsilon D_1) \mathbf{L}_i(\varepsilon) = \lambda_i(\varepsilon) \mathbf{L}_i(\varepsilon), \quad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (17)$$

Подставляя в (17) степенные ряды для собственных векторов (14) и собственных значений (13) и приравнявая коэффициенты слева и справа, при одинаковых степенях параметра ε получают систему равенств

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} (\lambda_j - \lambda_i) t_{ji}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j + D_1 \mathbf{L}_i = k_1^{\lambda_i} \mathbf{L}_i \quad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (18)$$

После умножения (18) слева на вектор $(\mathbf{L}_i^{-1})'$ и учета $(\mathbf{L}_i^{-1})' \mathbf{L}_j = 0$ ($i \neq j$) определяют коэффициент для первого порядка теории возмущений разложения (13)

$$k_1^{\lambda_i} = \beta_{ii} / S_i. \quad (19)$$

Выражение для возмущения первого порядка собственного вектора \mathbf{L}_i^{-1} получается, если (18) умножить слева на $(\mathbf{L}_i^{-1})'$ и записать уравнение

$$(\lambda_j - \lambda_i) t_{ji}^{\lambda_i} S_j + \beta_{ij} = 0, \quad (i \neq j; j = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (20)$$

из которого находят коэффициент первого порядка возмущений в разложении (14)

$$t_{ji}^{\lambda_i} = \frac{\beta_{ij}}{(\lambda_i - \lambda_j) S_j}, \quad (i \neq j, j = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (21)$$

Тогда вклад первого порядка теории возмущений для собственного вектора \mathbf{L}_i определяется выражением

$$\mathbf{L}_i^{(1)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} \frac{\beta_{ij}}{(\lambda_i - \lambda_j)} \mathbf{L}_j, \quad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (22)$$

Из формулы (22) видно, что собственный вектор, соответствующий собственному значению λ_i по величине чувствителен к возмущениям, если λ_i по величине будет достаточно близким к какому-либо другому собственному значению, то есть при колебательном резонансе первого порядка $\omega_i \approx \omega_j$.

Формулы для возмущений собственных значений и собственного вектора второго порядка получаются, если в (17) приравнять коэффициенты при ε^2 и записать уравнение

$$\begin{aligned}
& D \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j2}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) + D_1 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) = \\
& = k_2^{\lambda_i} \mathbf{L}_i + k_1^{\lambda_i} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) + \lambda_i \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j2}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right), \quad (23)
\end{aligned}$$

из которого после преобразований с учетом $D\mathbf{L}_i = \lambda_i \mathbf{L}_i$ получается матричное равенство

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j2}^{\lambda_i} (\lambda_j - \lambda_i) \mathbf{L}_j + D_1 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1} \mathbf{L}_i \right) = k_2^{\lambda_i} \mathbf{L}_i + k_1^{\lambda_i} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right). \quad (24)$$

Умножение (24) слева на $(\mathbf{L}_i^{-1})'$ дает возможность получить определяющие выражения для вкладов второго порядка теории возмущений $k_2^{\lambda_i}$ ряда (1.4) и $t_{j2}^{\lambda_i}$ из (10), а также $\mathbf{L}_i^{(2)}$ векторов

$$k_2^{\lambda_i} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \beta_{ji}, \quad (25)$$

$$t_{j2}^{\lambda_i} = t_{ji} \frac{k_1^{\lambda_i} - \beta_{jj}}{\lambda_j - \lambda_i}, \quad (26)$$

$$\mathbf{L}_i^{(2)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j2}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j, \quad (j \neq i; j = 1, 2, \dots, 3N-6). \quad (27)$$

При рассмотрении возмущений n -го порядка для собственных значений и собственных векторов в уравнение (17) после подстановки в него степенных рядов и приравнивания коэффициентов при ε^n получают уравнения для величин $k_n^{\lambda_i}$ и $t_{jn}^{\lambda_i}$, определяющих возмущения $\lambda_i^{(n)}$ и $\mathbf{L}_i^{(n)}$ для членов n -го порядка

$$k_n^{\lambda_i} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{jn-1}^{\lambda_i} \beta_{ji}, \quad (28)$$

$$t_{jn}^{\lambda_i} = (t_{jn-1}^{\lambda_i} (k_1^{\lambda_i} - \beta_{jj}) + \dots + k_{n-1}^{\lambda_i} t_{j1}^{\lambda_i}) / (\lambda_i - \lambda_j), \quad (29)$$

$$\mathbf{L}_i^{(n)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{jn}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j, \quad (j \neq i; j = 1, 2, \dots, 3N-6). \quad (30)$$

Поскольку координаты i -го собственного вектора $\mathbf{L}_i (i = 1, 2, \dots, 3N-6)$ являются элементами i -го столбца матрицы L формы нормальных колебаний колебательного уравнения (1), существует представление возмущенной матрицы $L(\varepsilon)$ сходящимся матричным рядом

$$L(\varepsilon) = L + \varepsilon L^{(1)} + \varepsilon^2 L^{(2)} + \dots + \varepsilon^n L^{(n)} + \dots \quad (31)$$

для которого выполняется условие $L(\varepsilon) \rightarrow L$ при $\varepsilon \rightarrow 0$. В формуле (31) каждая матрица n -го порядка возмущений $L^{(n)}$ определяется координатами векторов $\mathbf{L}_i^{(n)}$ ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$) (30), которые являются элементами ее столбцов.

Таким образом, полученные по схеме алгебраического метода матричной теории возмущений [5] формулы (28)-(31) определяют вклады изменений частот в (13) и элементов формы в (14) возбужденных колебаний молекул.

Аналитические возмущения в алгебраическом методе

В матричной теории численного анализа [5] исследуются возмущения собственных значений и собственных векторов при условии, что для исходной матрицы существует возмущение только первого порядка $A(\varepsilon) = (A + \varepsilon A_1)$. Современное состояние этой проблемы предполагает существование для матрицы $A(\varepsilon)$ аналитического возмущения, согласно определению которого, она представляется в виде степенного сходящегося ряда по параметру возмущений от ε . Такое представление матрицы $A(\varepsilon)$ способствует дальнейшему развитию метода матричной теории возмущений, предложенного Уилкинсоном в [5], делает его эффективным и обеспечивает более точные численные расчеты в прикладных задачах молекулярной спектроскопии. В настоящей работе, исходя из аналитического возмущения матрицы $D(\varepsilon)$, получены новые формулы для изменений собственных значений и соответствующих собственных векторов, начиная со второго порядка теории возмущений. Возмущенная матрица $D(\varepsilon)$ представляется сходящимся матричным рядом

$$D(\varepsilon) = D + \varepsilon D_1 + \varepsilon^2 D_2 + \dots + \varepsilon^n D_n + \dots, \quad (32)$$

Для этой матрицы $D(\varepsilon)$ запишем уравнение возмущенных колебаний молекул $D(\varepsilon)L(\varepsilon) = \Lambda(\varepsilon)L(\varepsilon)$. Подставив в него ряд матрицы $D(\varepsilon)$ (32), а для каждого $\mathbf{L}_i(\varepsilon)$ (14) и $\lambda_i(\varepsilon)$ (13) ($i = 1, 2, \dots, 3N - 6$), получим равенство

$$\begin{aligned} & (D + \varepsilon D_1 + \varepsilon^2 D_2 + \dots)(\mathbf{L}_i + \varepsilon \mathbf{L}_i^{(1)} + \varepsilon^2 \mathbf{L}_i^{(2)} + \dots) = \\ & = (\lambda_i + \varepsilon \lambda_i^{(1)} + \varepsilon^2 \lambda_i^{(2)} + \dots)(\mathbf{L}_i + \varepsilon \mathbf{L}_i^{(1)} + \varepsilon^2 \mathbf{L}_i^{(2)} + \dots). \end{aligned} \quad (33)$$

Если приравнять коэффициенты слева и справа в (41) при степени ε^2 , то имеем

$$D_2 \mathbf{L}_i + D_1 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) + D \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j2}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) = k_2^{\lambda_i} \mathbf{L}_i + k_1^{\lambda_i} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) + \lambda_i \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j2}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) \quad (34)$$

Умножим (34) слева на вектор (\mathbf{L}_i^{-1}) , после преобразований и использования введенных обозначений

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^{(1)} = (\mathbf{L}_i^{-1})' D_1 \mathbf{L}_j, \quad \beta_{ij}^{(n)} = (\mathbf{L}_i^{-1})' D_n \mathbf{L}_j, \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (35)$$

определяем коэффициент возмущения второго порядка для собственного значения следующим образом

$$k_2^{\lambda_i} = \beta_{ii}^{(2)} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \beta_{ij}^{(1)}. \quad (36)$$

Если теперь умножить (34) слева на вектор (\mathbf{L}_j^{-1}) , то имеем уравнение

$$\beta_{ji}^{(2)} + t_{j1}^{\lambda_i} \beta_{jj}^{(1)} + \lambda_j t_{j2}^{\lambda_i} = k_1^{\lambda_i} t_{j1}^{\lambda_i} + \lambda_i t_{j2}^{\lambda_i},$$

из которого находим коэффициенты возмущения второго порядка для собственных векторов

$$t_{j2}^{\lambda_i} = ((k_1^{\lambda_i} - \beta_{jj}^{(1)}) t_{j1}^{\lambda_i} - \beta_{ji}^{(2)}) / (\lambda_j - \lambda_i). \quad (37)$$

Для коэффициентов возмущений третьего порядка получим следующие выражения

$$\begin{aligned} k_3^{\lambda_i} &= \beta_{ii}^{(3)} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} \beta_{ij}^{(2)} t_{j1}^{\lambda_i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} \beta_{ij}^{(1)} t_{j2}^{\lambda_i}, \\ t_{j3}^{\lambda_i} &= ((k_1^{\lambda_i} - \beta_{jj}^{(1)}) t_{j2}^{\lambda_i} + (k_2^{\lambda_i} - \beta_{jj}^{(2)}) t_{j1}^{\lambda_i} - \beta_{ji}^{(3)}) / (\lambda_j - \lambda_i), \\ & \quad j \neq i. \\ & \quad j = 1, 2, \dots, 3N - 6. \end{aligned} \quad (38)$$

Коэффициенты, определяющие вклады в возмущения n -го порядка, равны

$$k_n^{\lambda_i} = \beta_{ii}^{(n)} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} (\beta_{ij}^{(n-1)} t_{j1}^{\lambda_i} + \dots + \beta_{ij}^{(1)} t_{j(n-1)}^{\lambda_i}) \quad (39)$$

$$t_{jn}^{\lambda_i} = ((k_{n-1}^{\lambda_i} - \beta_{jj}^{(n-1)}) t_{j1}^{\lambda_i} + \dots + (k_{j1}^{\lambda_i} - \beta_{jj}^{(1)}) t_{jn-1}^{\lambda_i}) - \beta_{ji}^{(n)} / (\lambda_j - \lambda_i)^{-1}. \quad (40)$$

Заключение

Предложен аналитический метод исследования изменений частот и элементов тензора формы возбужденных колебаний молекул. Основными результатами работы являются полученные формулы (36)-(40), которые определяют вклады возмущений частот и элементов формы возбужденных колебаний молекул до n -го порядка аналитической теории возмущений. Сравнивая их с выражениями (25)-(29), полученными в рамках первого метода, предложенного Уилкинсоном, следует отметить, что, начиная со второго порядка для коэффициентов $k_n^{\lambda_i}$ и $t_{jn}^{\lambda_i}$ ($n=1,2,3,\dots$) появляются дополнительные члены, позволяющие учитывать все вклады, соответствующие рассматриваемому порядку теории возмущений в выражениях для $\lambda_i^{(n)}$ и $\mathbf{L}_i^{(n)}$ ($i=1,2,\dots,3N-6$). Отметим, что формулы (36)-(44), полученные при аналитическом возмущении матрицы $D(\varepsilon)$ основного колебательного уравнения, обеспечивают однозначное и точное решение проблемы определения смещений центров полос и элементов формы возмущенных колебаний молекул.

Литература

1. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ. 1960. 357 с.
2. Сврдлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука. 1970. 560 с.
3. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А. Колебания молекул. М.: Наука. 1972. 700 с.
4. Hoy A.R., Mills I.M., Strey G. // Mol. Phys. 1972. V.24. pp.1265-1290.
5. Уилкинсон Дж.Х. Алгебраическая проблема собственных значений. М.: Наука. 1970. 456 с.
6. Deif A.S. // Journal Comput. And Appl. Math. 1995. №57. pp.403-412.
7. Гавва С.П. // Известия ВУЗов. Физика. 2001. №6. С. 58-61.

Конформационное строение и колебательные спектры пятичленных циклических соединений

А.П.Смирнов, Е.А. Эрман, М.Д. Элькин

Проведены модельные квантовые расчеты геометрической структуры циклопентана и циклопентена. Установлена некомпланарная геометрическая структура пятичленного цикла соединений.

Введение

Дискуссия относительно компланарности углеродного фрагмента циклопентана (C_5H_{10}) и циклопентена (C_5H_8) не закончена.

Аргументы в пользу плоской структуры пятичленного фрагмента, принадлежащего группам симметрии D_{5h} и C_{2v} для циклопентана и циклопентена соответственно, приведены в известной монографии [1], где теоретическая интерпретация колебательных спектров основана на решении обратных задач. Возможные последствия такого подхода, связанного с рядом обременительных предположений, подробно исследованы в диссертации [2].

Однако, по мнению тех же авторов, часть экспериментально наблюдаемых спектроскопических эффектов, свидетельствуют, об «небольшой изогнутости углеродного кольца». Прояснить ситуацию позволяют неэмпирические квантовые методы расчета электронной структуры соединений [3].

Цель данной работы – анализ информационных структурно-динамических моделей циклопентана и циклопентена в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [4] с различными базисными наборами [5].

Анализ моделей

Оптимизация геометрии осуществлялась в рамках конформационных моделей различной исходной симметрии. При этом для пятичленного углеродного фрагмента исходной предполагалась симметрия D_{5h}

и C_{2v} для циклопентана и циклопентена соответственно, а симметрия исследуемого соединения задавалась положением фрагментов CH_2 относительно плоскости пятичленного кольца.

Для исходных конфигураций циклопентана и циклопентена, принадлежащих группам симметрии D_{3h} и C_{2v} соответственно, симметрия оптимизированной геометрии сохранялась, но в расчетах спектра фундаментальных колебаний появлялись отрицательные значения, по абсолютной величине превышающие 200 см^{-1} . Ошибки численных методов технологии «Gaussian» к такому результату не приводят [5]. Тот факт, что это касается неплоских колебаний углеродного фрагмента, позволяет сделать вывод о некомпланарности атомов пятичленного цикла.

Все остальные исходные модели, отличающиеся положениями фрагментов CH_2 относительно плоского пятичленного цикла, симметрией не обладали, а в процессе оптимизации геометрии приводили к конфигурации молекул с симметрией, близкой к группе C_2 с точностью до третьего знака мантииссы в значениях координат подобных атомов.

Этот факт указывает на наличие глобального минимума адиабатического потенциала, соответствующего рассчитанной геометрической структуре. Для такой неплоской конфигурации атомов углеродного пятичленного фрагмента хорошо воспроизводятся частоты фундаментальных колебаний в низкочастотной области спектра, интерпретируемые как колебания типа ρ и χ – изменение углов между связями CN и CC соответственно и плоскостями CCC пятичленного углеродного кольца. Наглядно это иллюстрируется в таблицах 1,2. Отметим, что полученные результаты согласуются с теорией «псевдотворения» Питцера [1], согласно которой «атомы углерода пятичленного фрагмента периодически последовательно выходят из плоскости кольца.

Степень изогнутости углеродного кольца, как предмет дискуссии в монографии [1] можно оценить из результатов проведенной оптимизации геометрии для конфигурации молекул циклопентана и циклопентена с симметрией C_2 .

Для циклопентана значения длин валентных связей равны: $R_{CC} = 1.54\text{-}1.56\text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.09\text{-}1.1\text{ \AA}$; валентные углы углеродного кольца $A_{CCC} = 103.3\text{-}106.1^\circ$; двугранные углы углеродного кольца $D(1,2,3,4) = 12.8^\circ$, $D(2,1,5,4) = 41.5^\circ$, $D(3,4,5,1) = -33.5^\circ$. Отступление от тетраэдричности для углов A_{CCN} и A_{HCH} не превышает 3.8° . Эти данные хорошо согласуются с электронографическим экспериментом [1], учитывая математические модели теории для оценки геометрических параметров такого эксперимента [6-8]

Для циклопентена – $R_{C_1C_2} = 1.51\text{ \AA}$, $R_{C_2C_3} = 1.54\text{ \AA}$, $R_{C_1=C_5} = 1.33\text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.09\text{-}1.1\text{ \AA}$; валентные углы углеродного кольца $A(2,1,5) = 112.1^\circ$, $A(1,2,3) = 103.1^\circ$, $A(2,3,4) = 105.6^\circ$; двугранные углы углеродного кольца $D(6,1,5,13) = 0$, $D(1,2,3,4) = 19.1^\circ$, $D(3,4,5,1) = 12.4^\circ$. Отступление от тетраэдричности для углов фрагмента CH_2 не превышает 2.8° . Положение связи C_1H_7 относительно кольца определяет двугранный угол $D(6,1,2,3) = 169.9^\circ$.

Выбор базиса расчета от 6-31G(p) до 6-311++G(d,p) на вычисленных значениях геометрических параметров сказывается на третьем разряде мантииссы для валентных связей и на втором разряде для валентных и двугранных углов.

Влияние базиса расчета на теоретическую интерпретацию спектра фундаментальных колебаний циклопентана и циклопентена продемонстрировано в таблицах 1,2.

Располагая экспериментальными данными по колебательным спектрам дейтерозамещенного циклопентана, можно проверить надежность полученной для циклопентана C_5H_{10} системы гармонических силовых постоянных, решая прямую механическую задачу для молекулы C_5D_{10} , используя поле базовой молекулы. Результаты представлены в последних колонках таблицы 1. После операции масштабирования по соотношению $\nu_m = \nu_h(0.9813 - 0.835 \cdot 10^{-6} \nu_h)$ [9] имеет место хорошее совпадение экспериментальных и теоретически рассчитанных частот фундаментальных колебаний для циклопентана- D_{10} .

Данные расчета фундаментальных состояний циклопентана и циклопентена в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний (столбец ν_h в табл.1,2) указывает на существенное расхождение с экспериментом для высокочастотного диапазона. Естественно, в первую очередь это касается валентных колебаний связей CN . Причина, на наш взгляд, в пренебрежении ангармонизмом колебаний.

В решении этой проблемы существуют два подхода. Первый подход базируется на привлечении операции масштабирования [9,10]. При таком подходе возникает естественный вопрос: является ли операция масштабирования компенсацией ненадлежащего учета электронной корреляции в расчетных методах квантовой механики молекул (квантовой химии) или это метод эмпирического учета ангармонизма колебаний. Ответ на этот вопрос, на наш взгляд, можно получить, осуществляя расчеты параметров адиабатического потенциала исследуемого соединения в ангармоническом приближении (второй подход).

Для ряда соединений различных классов такие расчеты представлены, к примеру, в публикациях [11-16]. На их основе сделаны выводы, что метод функционала плотности [4], в определенной мере учитывающий электронную корреляцию [6], позволяет оценить систему гармонических силовых постоянных из квантовых расчетов, а операцию масштабирования следует рассматривать как метод учета ангармонизма колебаний.

Для учета влияния ангармонизма воспользуемся модельным гамильтонианом из оригинальной монографии [17].

$$H^{(v)} = 1/2\{P_s^2 + (v_s Q^s)^2 + F_{srr} Q^s Q^r Q^r + F_{srtu} Q^s Q^r Q^t Q^u\} \quad (1)$$

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [17,18]

$$E^{(v)} = v_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

Выражения для ангармонических силовых постоянных, полученных во втором порядке адиабатической теории возмущения имеют вид

$$\begin{aligned} \chi_{ii} &= 1/4\{6F_{iii} - 15(F_{iii})^2/v_i - \Sigma(F_{ijj})^2/v_j(8v_i^2 - 3v_j^2)/(4v_i^2 - v_j^2)\} \\ \chi_{ij} &= 1/4\{F_{ijj} - 6(F_{ij}F_{ij}/v_i) - 4F_{ij}^2[v_i/(4v_i^2 - v_j^2)] - \Sigma(F_{iik} - (F_{kij})^2/v_k) \\ &\quad - F_{ijk}v_k(v_k^2 - v_i^2 - v_j^2)/[(v_i + v_k + v_k)(v_i + v_k - v_k)(v_i - v_k + v_k)(v_i - v_k - v_k)]\} \end{aligned} \quad (3)$$

Соотношения (3) дают ангармонические поправки для сдвига фундаментальных состояний при учете ангармонизма колебаний: $X_{ii} = 2\chi_{ii}$ и $X_i = 1/2\Sigma\chi_{ir}$

Резонансные частотные функции (знаменатели) в выражениях (3) ограничивают применение этих соотношений в случае малой энергетической щели между фундаментальным состоянием v_i и обертоном $v_j + v_k$.

Условием применимости соотношения (3) в технологии «Gaussian-03», по умолчанию, является значение щели $v_i - v_j - v_k$ более 10см^{-1} (расширение щели предусмотрено). В противном случае, схема (3) в алгоритме, заложенном в технологии «Gaussian-03» заменится на схему учета резонансов Ферми, предложенную в монографии [18].

$$E = \{(v_i + v_j + v_k) \pm (F_{ijk})^2(1 + \delta_{jk})/2 + ((v_i - v_j - v_k)^2)^{0.5}\}/2 \quad (4)$$

Для молекул циклопентана и циклопентена число резонирующих колебательных состояний при щели менее 10см^{-1} меняется в пределах от 12 до 23. Расхождение в вычисленных значениях фундаментальных состояний для частот валентных колебаний связей СН, как это следует из табл.1 и 2, может достигать 100см^{-1} в зависимости от выбранного базиса. Лучшее согласие с экспериментом дают базисы 6-311G(d,p) и 6-311+G(d,p). При этом влиянием поляризационных (p) и диффузионных эффектов (+,++) можно пренебречь

Подчеркнем, что эксперимент по колебательным спектрам циклопентана и циклопентена, приведенный в монографии [1], осуществлен для жидкой фазы вещества, поэтому полос имеют плохое разрешение, растянутые максимумы, размыты.

Проведенный численный эксперимент касается свободной молекулы. Сравнение таких расчетов корректнее проводить для газообразной фазы вещества и его паров. Тем не менее, имеет место качественное согласие вычисленных и экспериментальных значений интенсивностей колебательных полос. Наиболее интенсивными являются полосы, интерпретированные как колебания связей СН. Характер поведения полос в спектрах ИК и КР в области ниже 1500см^{-1} , который послужил с аргументом, приведенным в монографии [1] в качестве доказательства плоской структуры углеродного кольца, сохраняется для неплоской модели пятичленного цикла.

Выводы

1. Неэмпирические квантовые расчеты параметров адиабатического потенциала, интерпретация колебательных состояний циклопентана и циклопентена указывают на неплоскую конформацию углеродного кольца.
2. Хорошего согласия с экспериментом по колебательным состояниям можно достичь, проводя расчеты в ангармоническом приближении теории колебаний.
3. Квантовые расчеты позволяют оценить гармоническое силовое поле исследуемых молекул. Операцию масштабирования следует рассматривать как метод оценки влияния ангармонизма на смещение фундаментальных полос.

Влияние базиса на интерпретацию колебательного спектра цикlopентана

Форма колебан	Цикlopентан-С ₅ H ₁₀								С ₅ D ₁₀		
	ν _{exp} [1]	ν _h	ν _{anh}	ИК	КР	ν _h	ν _{anh}	ИК	КР	ν _{exp} [1]	ν _m
		Минимум				Максимум					
	Тип симметрии А										
q _{CH}	2966	3075	2927	18.9	119	3099	2949	25.3	123	2214	2227
q _{CH}	2966	3071	2936	11.9	184	3093	2950	16.2	277	2214	2203
q _{CH}	2966	3045	2932	54.8	122	3066	2938	59.2	143	2125	2156
q _{CH}	2878	3027	2866	0.01	73.9	3049	2966	0.27	95.1	2125	2135
q _{CH}	2878	3009	2868	17.1	140	3036	2906	20.4	198	2125	2112
β _{НСН}	1462	1524	1481	0.03	0.80	1553	1520	0.16	9.81	1155	1184
β _{НСН}	1453	1499	1461	0.94	1.88	1527	1490	3.83	4.47	1155	1154
β _{НСН}	1453	1488	1454	0.08	13.2	1516	1480	0.21	26.6	1124	1125
β _{ССН}	1316	1350	1315	0.02	0.17	1371	1339	0.79	0.57	1064	1086
β _{ССН}	1295	1339	1301	0.03	0.87	1362	1322	0.08	2.45	1050	1072
β _{ССН}	1243	1283	1262	0.87	7.63	1297	1275	0.94	17.8	1021	1014
β _{ССН}	1207	1236	1199	0.10	0.41	1252	1212	0.24	1.27	937	935
β _{ССН}	-	1180	1147	0.00	4.11	1194	1163	0.01	10.8	874	898
β _{ССН}	1020	1040	1013	0.00	6.91	1048	1023	0.00	8.26	778	792
β _{ССН}	1004	1003	974	0.42	0.93	1013	988	0.63	2.04	778	771
Q _{СС}	896	907	883	1.39	4.09	916	895	2.43	5.31	738	742
Q _{СС}	886	881	863	0.35	19.8	889	872	0.57	23.6	-	718
β _{ССН}	-	822	840	0.12	0.26	829	845	0.20	0.62	-	674
γ _{ССС}	628	620	618	0.07	0.51	621	619	0.17	1.24	-	508
γ _{ССС}	283	261	259	0.00	0.06	265	264	0.01	0.22	-	204
Тип симметрии В											
q _{CH}	2966	3090	2942	110	48.7	3114	2961	115	53.7	2220	2232
q _{CH}	2966	3073	2927	31.7	99.1	3097	2949	33.5	111	2220	2216
q _{CH}	2966	3059	2919	38.2	5.56	3084	2935	41.8	7.77	-	2186
q _{CH}	2878	3027	2874	51.2	25.1	3050	2894	55.1	32.1	2132	2143
q _{CH}	2878	3016	2871	38.7	13.6	3041	2905	40.1	17.7	2132	2136
β _{НСН}	1462	1499	1463	2.23	2.00	1527	1490	4.90	3.90	-	1087
β _{НСН}	1453	1494	1456	3.21	9.94	1522	1485	4.85	18.7	1064	1075
β _{ССН}	1312	1349	1313	0.05	0.12	1371	1334	0.81	0.74	1021	1038
β _{ССН}	1283	1321	1277	0.51	4.80	1341	1291	0.77	14.5	-	980
β _{ССН}	1283	1310	1276	0.00	0.03	1323	1289	0.00	0.08	943	934
β _{ССН}	1207	1227	1188	0.40	4.77	1243	1216	0.60	13.1	802	800
β _{ССН}	-	1206	1180	0.22	1.03	1220	1199	0.32	2.39	738	751
β _{ССН}	1020	1048	1012	0.02	5.79	1060	1044	0.04	7.51	738	726
Q _{СС}	-	973	964	0.96	0.22	981	973	1.26	0.32	1155	1159
Q _{СС}	886	902	878	1.36	0.16	910	887	2.52	0.26	1124	1121
β _{ССН}	-	868	842	0.50	0.35	876	875	0.76	1.49	-	696
β _{ССН}	717	768	782	0.70	0.00	776	788	0.89	0.08	570	563
γ _{ССС}	546	553	553	1.03	0.30	553	554	1.24	0.46	438	424
xx		36	30	0.00	0.01	40	50	0.01	0.02	-	27

Примечание. Частоты колебаний ν в см⁻¹, Интенсивности в спектрах ИК в Км/моль, в спектрах КР в Å⁴/аеи.

Форма колеб	v_{exp} [1]	v_h	v_{anh}	ИК	КР	v_h	v_{anh}	ИК	КР
		Минимум				Максимум			
Тип симметрии А'									
q _{CH}	3066o.c	3188	3052	22.6	161	3213	3077	32.4	188
q _{CH}	2958o.c	3090	2941	43.1	77.8	3113	2962	55.6	89.6
q _{CH}	2927o.c	3055	2922	55.1	125	3074	2970	67.7	171
q _{CH}	2916	3035	2906	5.25	53.6	3055	2966	8.54	67.3
q _{CH}	2852o.c	2996	2792	31.2	185	3015	2911	39.2	220
Q _{C=C}	1616	1671	1632	1.64	14.1	1702	1663	4.30	34.3
β _{НСН}	1468	1508	1470	0.62	5.71	1539	1498	2.79	19.1
β _{НСН}	1449	1483	1445	0.70	18.1	1513	1475	1.71	28.1
β _{ССН}	1302	1325	1294	0.05	2.69	1347	1317	1.34	3.23
β _{ССН}	1207cp	1229	1201	1.24	6.29	1243	1216	2.00	13.3
β _{ССН}	1108	1129	1117	0.08	18.5	1140	1127	0.19	22.9
β _{ССН}	1048o.c	1068	1046	4.81	0.77	1083	1061	8.49	1.58
β _{ССН}	965	972	956	0.59	5.82	981	966	1.33	8.34
Q _{СС}	900	902	883	0.35	11.2	909	891	0.62	14.6
Q _{СС}	800	820	799	0.46	1.06	828	807	1.03	2.17
ρ _{СН}	692o.c	710	700	24.4	1.58	718	707	40.9	9.09
γ _{ССС}	603	611	612	10.0	0.91	618	616	15.2	3.57
xx	-	139	117	0.19	0.69	144	135	0.29	0.81
Тип симметрии А''									
q _{CH}	3060c	3163	3048	7.84	82.1	3189	3073	12.5	92.2
q _{CH}	2902o.c	3043	2903	32.1	116	3062	2922	43.3	129
q _{CH}	2852o.c	2997	2814	53.914	59.0	3015	2867	62.4	77.9
β _{НСН}	1468	1488	1446	0.22	10.3	1520	1478	2.93	14.5
β _{ССН}	1356	1377	1348	0.69	0.28	1398	1368	2.19	0.52
β _{ССН}	1297	1317	1287	0.01	1.26	1336	1304	0.45	5.72
β _{ССН}	1284	1307	1280	1.69	0.70	1323	1296	2.64	1.70
β _{ССН}	1207	1224	1195	0.00	4.92	1240	1211	0.06	12.1
β _{ССН}	1113	1149	1128	1.30	0.39	1165	1145	1.64	0.75
β _{ССН}	1027	1034	1010	1.52	4.59	1046	1024	2.05	5.94
β _{ССН}	965	964	948	0.06	0.11	974	956	0.13	2.33
Q _{СС}	904o.c	916	901	5.19	0.18	927	912	7.77	0.32
Q _{СС}	-	889	873	2.51	1.23	901	886	4.82	1.56
γ _{ССС}	772сл	778	766	0.18	0.82	785	773	0.38	1.19
ρ _{СН}	387	390	381	0.05	1.82	393	393	0.07	4.06

Литература

1. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. -М.: Наука. 1970. 560 с.
2. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дис...докт. физ.-мат. наук, Саратов, 1983, 336 с.
3. Минкин В.И. Теория строения молекул. Р/Д.: Феникс, 1997, 386 с.
4. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 14. pp. 3580–3586
5. Frisch M. J. Gaussian 03./ Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B et al. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003.
6. Элькин М.Д. //Журнал структурной химии. 1986. Т. 27. С. 42-46.
7. Элькин М.Д. // Журн. структурной химии. 1989. Т.30. №6. С.33-37.
8. Элькин М.Д., Костерина Э.К. // Хим. Физика. 1994. Т.10. № 1. С. 38-42.
9. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул, дис... -д-ра. физ.-мат. наук, Саратов, 2004, 264 с.
10. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. //Журнал. Физической Химии. 2007. Т.81. №4. С. 680-689.
11. Элькин М.Д., Эрман М.А., Пулин В.Ф. // Вестник Сар. гос. технического унив-та. 2006. №4. С.38-44.
12. Элькин П.М., Эрман М.А //Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т.74. №1.С. 21-24.
13. Элькин М.Д., Эрман Е.А, Пулин В.Ф. //Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т.74. №5. С. 563-568.

14. Элькин М.Д., Джалмухамбетова Е.А., Гречухина О.Н. // Известия Сар. унив-та. Новая серия. 2008. Т.8.№2. С.24-30.
15. Элькин П.М., Пулин О.В., Джалмухамбетова Е.А. //Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т.75. №1. С. 23-27.
16. Элькин П.М., Эрман Е.А., Пулин О.В. //Журнал прикладной спектроскопии. 2009,Т.76.№2. С.170-175.
17. Amat G., Nielsen H.H., Torrigo G. Rotation-vibration of polyatomic molecules. N.Y. 1971. 580 с.
18. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., Мир. 1969. 772 с.

Моделирование адиабатических потенциалов фосфорсодержащих соединений

А.С.Кладиева, М.А.Эрман, П.М.Элькин

На основании неэмпирических квантовых расчетов различных конформеров V-газа и Vx –газа предлагается интерпретация фундаментальных колебательных состояний исследуемых соединений.

Введение

Диметиламиноэтилмеркаптоэтиловый эфир фосфоновой кислоты – V- и Vx газы (Рис.1) входят в группу высокотоксичных фосфорорганических соединений, представляющих экологическую угрозу.

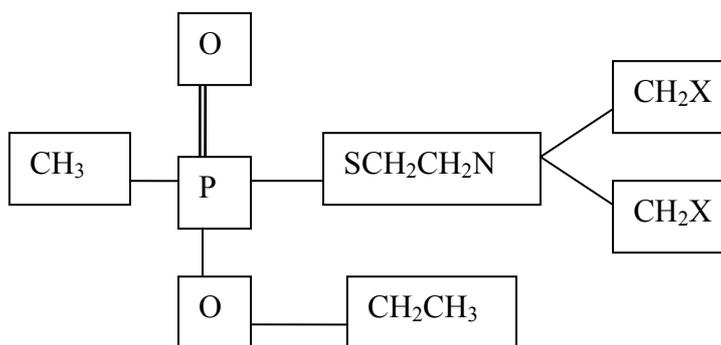


Рис. 1. Структура молекулы V-газа (X=H) и Vx газа (X-CH(CH₃)₂)

Идентификация указанных соединений по их оптическим спектрам напрямую связана с модельными расчетами геометрической структуры и формы адиабатического потенциала.

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 оптических спектрах многоатомных молекул.

Установление связи между химической структурой и оптическим спектром молекулярного объекта в конкретном фазовом состоянии позволяет идентифицировать отдельные молекулярные фрагменты исследуемых сложных соединений. Достаточно сослаться на монографии [1-3]. В работе [4] проблема подробно обсуждалась для ряда фосфорорганических соединений. В публикации [5] описываемые возможности колебательной спектроскопии применены для построения структурно-динамических моделей известных фосфорорганических соединений – зарина, зомана, табуна и циклозарина.

Для таких соединений, как V- и Vx –газы, имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам крайне ограничены [6]. Однако отдельные фрагменты соединений, относящие 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 [7].

Расчеты спектров осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Предпочтение отдано неэмпирическому квантовому методу DFT/B3LYP с базисами от 6-31G*(**) до 6-311G*(**) [7].

Для решения ангармонической колебательной задачи во втором порядке теории возмущения использовался модельный гамильтониан [8]

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left\{ P_s^2 + (\omega_s Q^s)^2 \right\} + \left[F_{srt} Q^s Q^r Q^t \right] + \left[F_{srtv} Q^s Q^r Q^t Q^v \right], \quad (1)$$

где Q^s – нормальные колебательные координаты [2]; линейно связанные с декартовыми смещениями атомов из положения равновесия при колебаниях; P_s – соответствующие им операторы импульсов; F_{srt} – кубические, F_{srtv} – квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала).

Решение уравнения (1) дает известное выражение для колебательных уровней энергии:

$$E^{(v)} = \omega_s (v_s + g_s / 2) + \chi_{sr} (v_s + 1 / 2)(v_r + 1 / 2)(1 + 1 / 2 \delta_{sr}) \quad (2)$$

Здесь χ_{sr} ангармонические постоянные, являющиеся функциями указанных выше параметров адиабатического потенциала, ω_s – частоты фундаментальных колебаний, v_s – колебательные квантовые числа

Для получения параметров адиабатического потенциала в системе естественных колебательных координат [1], имеющих ясный физический смысл, можно воспользоваться алгоритмом, приведенным в диссертации [9].

Результаты модельных расчетов 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 (табл.1).

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: $P=O=1.41 \text{ \AA}(1.48)$, $PO=1.62 \text{ \AA}$, $PS=2.12 \text{ \AA}$, $CS=1.86 \text{ \AA}(1.8)$, $CC=1.52 \text{ \AA}(1.54)$, $CN=1.48 \text{ \AA}(1.46)$ и валентных углов: $PSC=102.2^\circ(98,9)$, $OPO=116^\circ$, $POC=120.2^\circ$, $H_3C-N-CH_3=123.2^\circ$. 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 [8] на значения длин валентных связей и валентных углов практически не влияет ($\Delta < 0.01 \text{ \AA}$, 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 NC_3 . Диапазон этих колебаний лежит ниже 800 см^{-1} . Выбор базиса может привести к незначительному сдвигу предвычисленных частот фундаментальных колебаний $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, при этом 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 СХ (Х=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, если соседние фрагменты CH_3 CCH_2 находятся в транс положениях относительно друг друга, как это имеет место в этилене. [1]. В данный частотный диапазон также попадают и деформационные колебания валентных углов, содержащих атомы фосфора, серы и азота. Интенсивность полос в данном частотном диапазоне низка.

Табл.1

Интерпретация фундаментальных колебательных состояний β -диметиламиноэтилмеркартоэтиловый эфир фосфоновой кислоты

Форма колеб	Минимум			Максимум			Форма колеб	Минимум			Максимум		
	уг	var	ИК	уг	var	ИК		уг	var	ИК	уг	var	ИК
V- газы													
βsch	1307	1269	1.1	1320	1281	14	Qsp	514	502	92	552	539	127
βoch	1303	1264	2.5	1316	1277	13	βccn	493	482	5.4	504	492	26
Qp=o	1240	1204	25	1262	1225	184	βroc	437	427	0.2	449	439	28
βsch	1223	1187	4.1	1243	1207	109	βcnc	425	416	0.2	444	434	35
βoch	1177	1143	2.2	1194	1159	9.2	αcnc	395	386	0.9	405	396	3.8
βnch	1175	1142	1.1	1192	1158	8.2	βocc	376	367	0.8	383	375	11
βsch	1163	1130	7.8	1179	1145	15	$\beta\text{sp=o}$	338	330	4.2	355	347	10
βnch	1119	1088	7.5	1134	1102	11	$\beta\text{o=pc}$	287	281	1.2	314	307	6.9
Qcc	1117	1086	8.9	1132	1100	12	βopc	275	269	1.3	289	283	4.1
Qnc	1072	1042	8.8	1085	1055	22	βscc	262	257	1.7	272	266	4.1
Qcn	1069	1039	34	1081	1051	53	βspc	223	219	1.3	232	227	7.1
Qoc	1042	1014	241	1065	1036	293	βspo	200	196	0.1	212	208	1.2
Qcc	1009	982	6.0	1022	994	11	βroc	135	133	2.2	145	142	8.1
βsch	891	868	1.0	901	877	34	βcsp	126	124	0.1	135	132	5.1
Qpo	762	743	16	771	752	85							
Vx газы													
βnch	1447	1402	12	1466	1421	17	Qnc	671	655	11	727	709	72
βnch	1428	1384	1.7	1448	1403	9.3	Qcs	642	627	6.6	687	670	17
βoch	1308	1269	0.2	1320	1281	0.8	αcnc	578	564	3.7	598	583	5.4
βsch	1289	1251	6.1	1301	1263	17	Qsp	517	505	27	547	534	111
Qp=o	1252	1215	96	1272	1235	183	βncc	494	483	7.3	515	504	112
βsch	1224	1189	11	1241	1205	155	βcnc	462	451	0.1	465	455	2.4
Qnc	1195	1161	5.3	1227	1192	50	βroc	433	423	21	451	441	38
βoch	1179	1145	2.1	1193	1158	4.5	βccn	419	410	2.0	438	428	22
βoch	1172	1139	8.7	1190	1156	14	βncc	382	373	1.3	400	391	8.1
βsch	1147	1114	14	1172	1138	47	βocc	373	365	0.4	383	374	9.0
Qcc	1136	1104	13	1143	1111	24	αccc	356	348	0.5	363	356	1.6
βocc	1131	1100	0.8	1137	1105	37	βncc	343	336	0.5	358	350	7.0
Qcc	1121	1090	7.4	1135	1103	16	$\beta\text{sp=o}$	325	318	0.4	336	328	7.6
Qcn	1103	1072	5.1	1109	1078	55	βncc	313	307	0.1	323	316	0.4
Qoc	1049	1020	17	1081	1051	175	βncc2	307	300	0.1	317	310	0.7
Qcc	1047	1018	10	1076	1046	197	βncc	286	280	0.2	303	297	1.5
Qcc	987	960	8.7	1069	1040	227	$\beta\text{o=pc}$	275	269	3.2	289	283	7.4
βccn	950	925	3.9	1000	973	92	βopc	268	263	0.4	274	268	3.5
$\beta\text{o=pc}$	938	913	0.8	942	917	5.2	$\beta\text{sp=o}$	211	206	0.4	223	218	0.9
βsch	866	843	2.1	909	886	3.2	βspc	178	175	0.5	190	186	2.9
Qcc	849	827	1.5	863	840	12.8	αcnc	146	143	1.4	171	167	5.8
Qcc	825	804	0.2	840	819	1.1	βroc	122	120	1.2	141	138	7.8
Qpo	760	741	38	778	758	78.2	βcsp	114	112	0.8	117	114	3.2
Qpc	730	712	12	739	721	110							

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , Интенсивности в спектрах ИК в Км/Моль.

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 трансконформаций 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. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 550 с.
2. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981, 356 с.
3. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: СГТУ, 2002. 546 с.
4. Мясоедов Б.Ф. Фрагментарные методы расчета ИК спектров фосфорорганических соединений/ Б.Ф. Мясоедов, Л.А. Грибов, А.И. Павлючко // Журнал структурной химии. 2006. Т.47. №1. С.449-456.
5. Элькин П.М. Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений. / П.М.Элькин, В.Ф.Пулин, А.С.Кладиева //Вестник СГТУ, 2007, №2(25), Выпуск_2, С.176-181.
6. Organisation for the prohibition of chemical weapons. Cert. No DB/007 (2001)
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian. Inc.,Pittsburg PA (2003)
8. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию колебательных спектров. -Л.: Изд. ЛГУ. 1983. 223 с.
9. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах: дисс. канд.физ.-мат.наук Саратов, 2005

Расчет колебательных спектров витаминов-антиоксидантов и их сравнение с экспериментальными

Е.С. Гладышев, С.А. Куценко, В.Н. Храмов, Е.С. Тюрина, Я.И. Князев

В настоящей работе представлены результаты численного расчета колебательных спектров витаминов-антиоксидантов. Моделирование проводилось при помощи пакета прикладных программ Hyper Chem [1] различными полуэмпирическими методами. Расчетные колебательные спектры сравниваются с экспериментальными, полученными ранее не опробованным для этих целей методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР).

Введение

Возможности колебательной спектроскопии как аналитического и структурного метода исследования сложных многоатомных молекул и их комплексов [1] значительно расширились в связи с развитием и массовым внедрением в практику прямых квантово-механических расчетов. В значительной степени этому способствовало существенное возрастание точности предсказания положений максимумов и интенсивностей полос колебательных переходов, достигнутое на базе теории функционала плотности (ТФП). Точному теоретическому анализу стали доступны спектры органических молекул, содержащие в своем составе до ста атомов. Это дает возможность проводить исследования структуры и колебательных спектров многих важных в практических приложениях классов соединений, включая молекулы биологического происхождения, такие, как основания ДНК, аминокислоты, антиоксиданты и их комплексы.

В представленной работе проведен расчет колебательных спектров витаминов-антиоксидантов различными полуэмпирическими квантово-химическими методами расчета с помощью пакета прикладных программ Hyper Chem.

Результаты численных расчетов колебательных спектров качественно сравниваются с экспериментальными спектрами, полученными методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Данный экспериментальный метод впервые применяется для изучения структуры колебательно-вращательных спектров витаминов-антиоксидантов.

Объекты исследования

Соединения, способные связывать содержащие неспаренные электроны частицы с образованием менее активных или вовсе неактивных радикалов, называют антиоксидантами. Антиоксиданты играют важную роль в регуляции протекания свободно-радикальных превращений в организме, существенно влияя на его состояние, поэтому исследование антиокислительных свойств соединений в последнее время получили широкое распространение. Наиболее распространенными источниками антиоксидантов считаются растительные объекты [3].

В качестве объектов исследования выбраны широко распространённые и доступные витамины-антиоксиданты: С, Е, А. Антиоксидантное действие каждого из них изучено в медицине различными способами, а применение спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния в сочетании с компьютерным моделированием позволит более качественно выяснить механизмы действия антиоксидантов [4].

Структурные формулы исследуемых витаминов - антиоксидантов приведены на рис. 1.

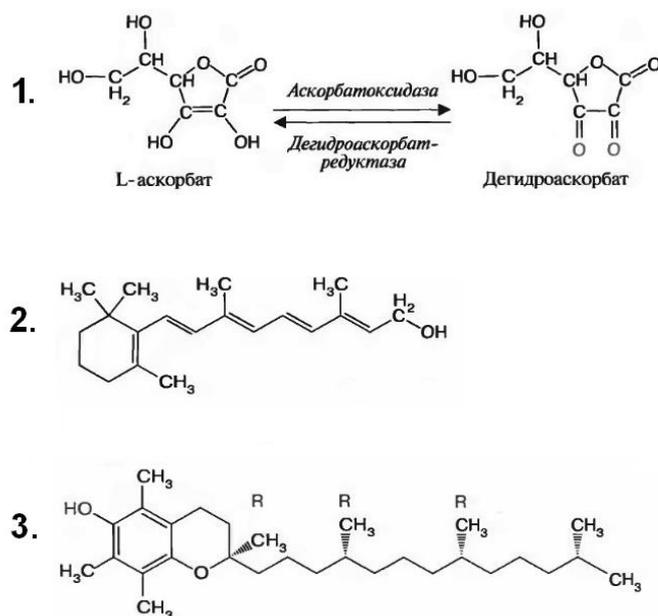


Рис.1. Структурные формулы исследуемых витаминов-антиоксидантов:
1-витамин С; 2-витамин А; 3-витамин Е.

Методика исследования

Моделирование колебательных спектров витаминов произведено с помощью пакета прикладных программ HyperChem несколькими полуэмпирическими методами: INDO, MNDO, MINDO3, AM1, PM3, ZINDO/1 [1]. Для проведения анализа, полученные рассчитанные спектры сравниваются с экспериментальными и выбираются только те методы расчета, в которых наблюдается наилучшее совпадение с экспериментальными спектрами. Из шести численных методов выбраны два, результаты которых дали наибольшее совпадение с экспериментальными спектрами. Такой подход дает возможность выбрать наиболее подходящий метод численного расчета.

Для получения экспериментальных спектров витаминов-антиоксидантов использовано излучение импульсного лазера, которое возбуждало ВКР в кювете с исследуемыми жидкими витаминами-антиоксидантами. Рассеянное кюветой излучение анализировалось монохроматором. Регистрировались стоксовы компоненты спектров КРС. Из связи частот излучения накачки и стоксовой компоненты определены частоты характеристических колебаний молекул исследуемых веществ:

$$V_{кол} = V_{лаз} - V_s \quad (1)$$

где $v_{кол}$ - частота характеристических колебаний исследуемых веществ, $v_{лаз}$ -частота излучения накачки, v_s - регистрируемая стоксова частота рассеянного излучения. Все измерения проведены по три раза для каждого типа витамина в диапазоне 540-700 нм.

Для проведения эксперимента использованы растворы антиоксидантов кристаллического витамина С в дистиллированной воде, витаминов Е и А с концентрациями 10% и 4,4% соответственно в растительном масле. Раствор витамина Е состоит из 10% самого витамина и 90% растительного масла.

Структура растительного масла сложна и поэтому её учёт при теоретическом расчете спектра колебательных мод проблематичен.

Результаты

Далее представлены рассчитанные спектры колебательных мод антиоксидантов и их экспериментальные спектры КРС. Интенсивность полос в экспериментальных спектрах нормирована на интенсивность возбуждающего излучения. По шкале абсцисс отложены частоты колебательных мод исследуемых веществ, определенные по формуле (1).

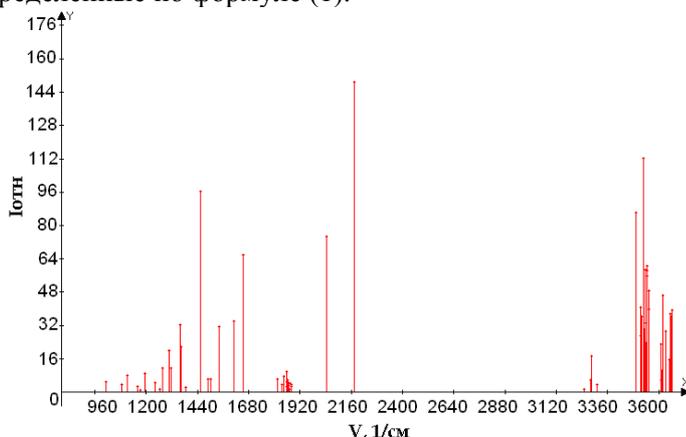


Рис.2. Рассчитанный методом AM-1 спектр раствора витамина С 30%.

На рис. 2 и рис. 3 приведены рассчитанные колебательные спектры 30% витамина С методом AM-1 и MNDO наиболее совпадающие с экспериментальными спектрами КРС 15% и 25% раствора витамина С представленными на рис. 4. Видно, что спектр, полученный методом AM-1 имеет наилучшее совпадение с экспериментальными. Схожие колебательные спектры состоят из двух широких полос в области $500-1000\text{ см}^{-1}$ и $2100-3000\text{ см}^{-1}$. Наиболее интенсивная полоса спектра в области 2200 см^{-1} соответствует связи $\text{C}=\text{O}$ в молекулярном соединении [4, 5].

На рис. 5 и рис. 6 представлены рассчитанные колебательные спектры витамина А методами AM-1 и MNDO, которые качественно совпадают в большем диапазоне частот с экспериментальным спектром КРС 4,4% раствора витамина А (рис. 7). Видно, что спектр, полученный методом MNDO, наиболее совпадает с экспериментальным. Можно отметить, что в области $1000 - 1500\text{ см}^{-1}$ и в экспериментальном, и в расчетном спектрах обнаружена явно выраженная колебательная полоса. Данная полоса может соответствовать колебаниям $\text{C}-\text{C}$ связи в молекулярном соединении [4, 5].

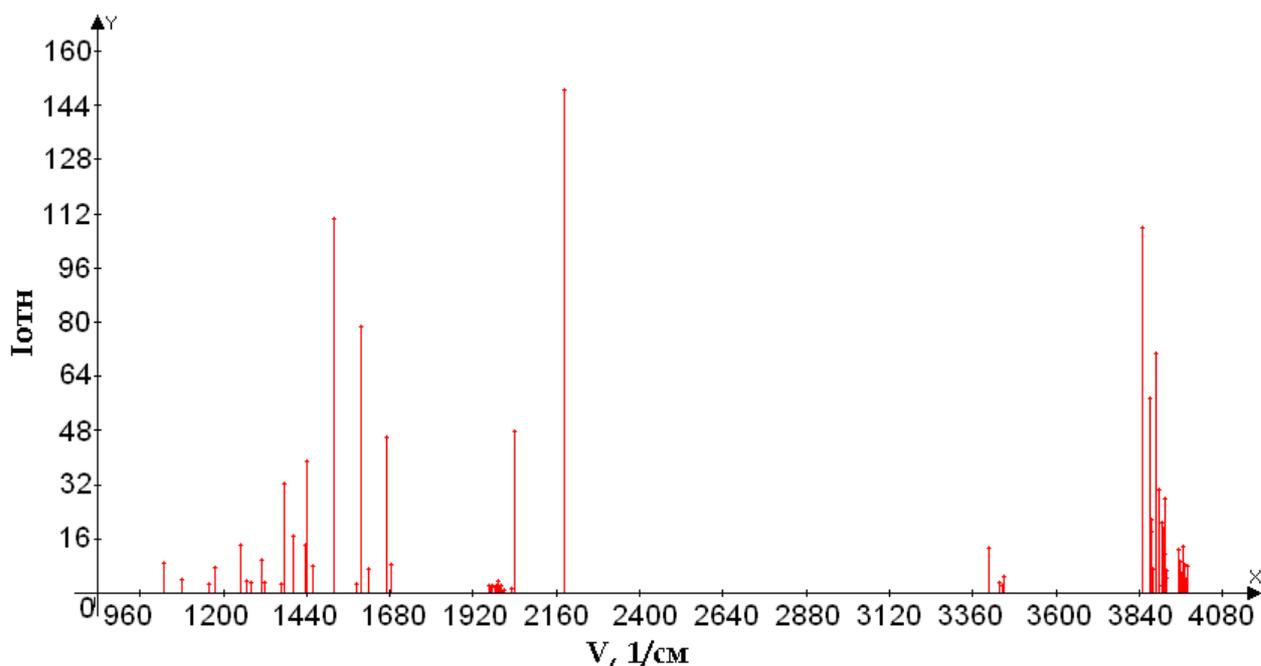


Рис.3. Рассчитанный методом MNDO спектр раствора витамина С 30%.

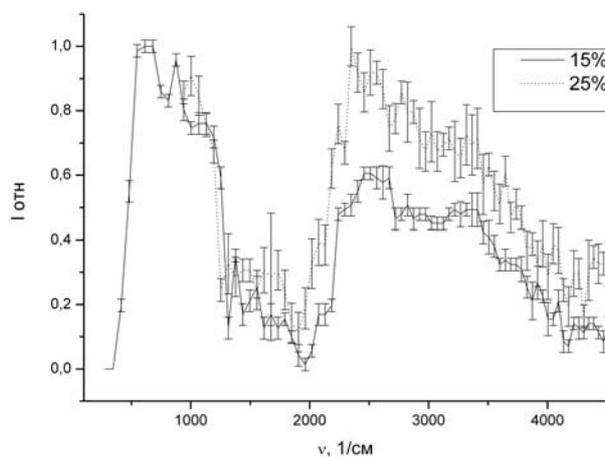


Рис. 4. Экспериментальные спектры раствора витамина С с концентрациями 15 и 25 %.

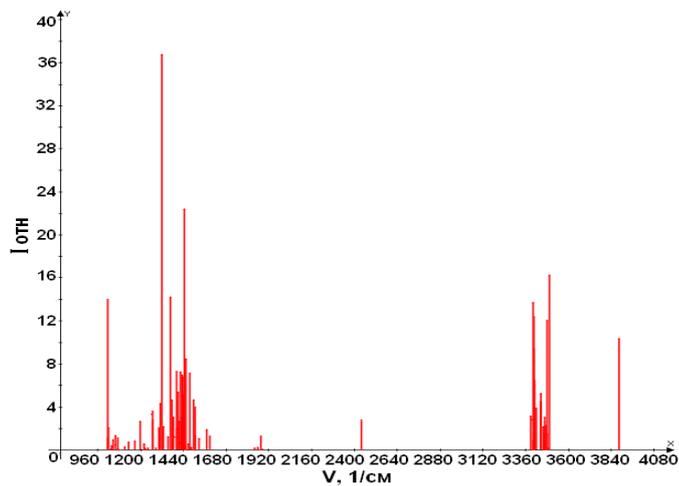


Рис. 5. Рассчитанный методом MNDO спектр витамина А.

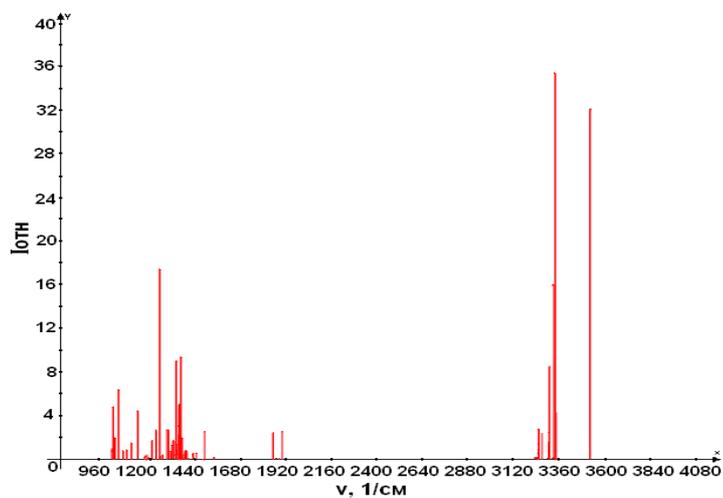


Рис. 6. Рассчитанный методом AM-1 спектр витамина А.

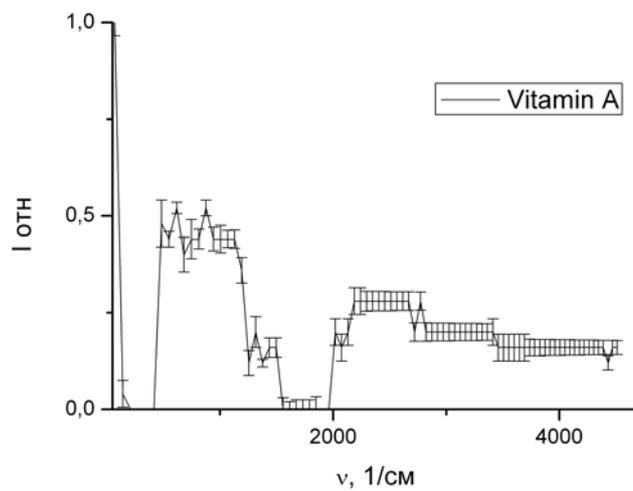


Рис. 7. Экспериментальный спектр 4,4% раствора витамина А.

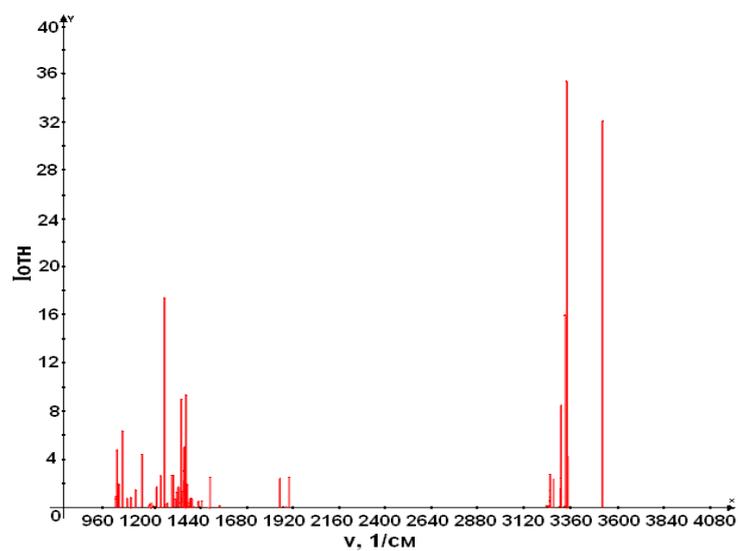


Рис. 8. Рассчитанный методом AM-1 спектр витамина Е.

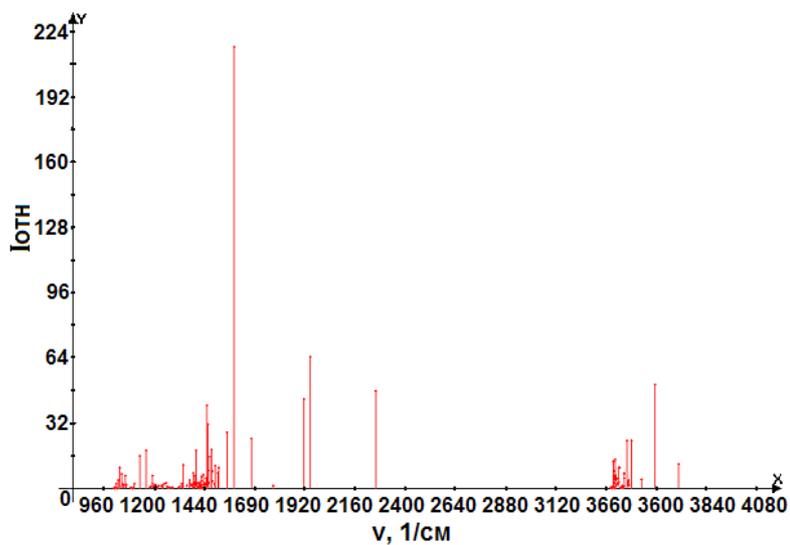


Рис. 9. Рассчитанный методом MNDO спектр витамина Е.

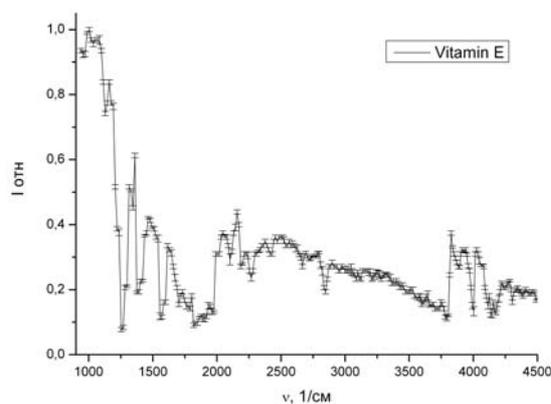


Рис. 10. Экспериментальный спектр 10% раствора витамина Е.

На рис. 8 и рис. 9 представлены рассчитанные колебательные спектры витамина Е методами AM-1 и MNDO, которые также качественно совпадают с экспериментальным спектром КРС 10% раствора витамина А представленном на рис.10. Из представленных зависимостей, прослеживается наибольшее качественное совпадение метода AM-1 с экспериментальным. Можно отметить, что полосы в области $1200-1600\text{ см}^{-1}$ и $3100-4000\text{ см}^{-1}$ могут соответствовать C=O и C-H связям молекулярных соединений витамина Е [4, 5].

Заключение

Из представленных в работе результатов можно заключить, что рассчитанные и экспериментальные спектры витаминов-антиоксидантов качественно совпадают и использование пакет программ Nureg Chem для анализа экспериментальных спектров молекулярных соединений дает результаты, адекватно характеризующие их.

При исследовании сложных молекулярных соединений предложенным в данной работе методом, важно отметить аккуратность интерпретации полученных результатов. В то же время нужно учитывать различие между теоретическими и экспериментальными спектрами органических веществ, связанное с уширением регистрируемых полос (расплывание полос в спектре связано с влиянием растворителей и более сложных не учтённых процессов, требующих более детального изучения) [1, 2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Волгоградского государственного университета (грант 55-2009-а/ВолГУ)

Литература

1. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: Учебное пособие, - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004
2. Демухамедова С.Д., Алиева И.Н., Годжаев Н.М. Карнозин и его производные. Перспективы использования теоретических методов в моделировании новых лекарственных препаратов. Труды национальной конференции “Аллергология и клиническая иммунология – междисциплинарные проблемы” 26-28 февраля 2008г., Москва. Российский аллергологический журнал 2008, № 1, приложение 1, стр.81-82
3. В.Г. Зайцев. Моделирование системы перекисного окисления липидов и их применение для оценки антиоксидантного действия лекарственных препаратов., диссертационное исследование, Дис. канд. биол. наук. Волгоград, 2001.
4. М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 3-е. М.: КомКнига, 2006.
5. А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Шукин, Т.Г. Федупина, Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПбГЛТА, 2007.

Моделирование колебательных спектров полиакрилонитрила

Е.Ю. Степанович, М.Д. Элькин

На примере полиакрилонитрила описана схема расчета колебательных спектров полимеров в рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP.

Введение

Анализ кристаллической структуры полиакрилонитрила (ПАН) методами колебательной спектроскопии осуществлялся неоднократно. Так в работе [1] для этого использовался классический

подход [2], связанный с переносом силовых полей и электрооптических параметров из соединений парафинового ряда и ацетонитрила [3].

Недостатки такого подхода подробно описаны в диссертации [4], а достоверность получаемых молекулярных параметров нуждается в дополнительном подтверждении. Таковым является неэмпирические квантовые расчеты силовых и электрооптических параметров молекулярных фрагментов, позволяющие оценить влияние ангармонизма колебаний. Для свободных молекул подобные исследования представлены, к примеру, в работах [5-7], для димеров в публикациях [8-10]. Публикации относительно полимеров встречаются редко. Для ПАН можем сослаться на работы [11-13], где анализ колебательных состояний осуществлялся в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний на основании неэмпирических квантовых расчетов в рамках метода ХФР [14]. Как показано в монографии [5], для описания колебаний молекулярных фрагментов CH_2 и CH_3 данный метод неработоспособен.

При использовании для полимеров известных компьютерных технологий неэмпирического расчета колебательных спектров сложных молекулярных соединений, помимо проблемы выбора базиса и метода расчета [10], возникает вопрос о количестве рассматриваемых звеньев цепи формирования ее конечных фрагментов. Для ПАН_1 (Рис.1) конечными фрагментами нами выбраны метильные группы (CH_3), поскольку замена двух атомов водорода этой группы на метильный и акрильный ($\text{C}\equiv\text{N}$) фрагменты дает новое звено цепи ПАН. Взаимное расположение указанных фрагментов для двух соседних звеньев (ПАН-2) определяет конформацию соединения. Отметим, что в этом случае меняется симметрия модельной молекулы (C_s и C_2). Для других конформаций модельной молекулы из двух звеньев не удалось достичь оптимизации геометрии. При выборе метода неэмпирического квантового расчета предпочтение отдано методу функционала плотности DFT/b3LYP [12]. Выбор базиса влияет на смещение полос в высокочастотной области колебательного спектра (валентные и деформационные колебания связей CH). Здесь смещение достигает 30 см^{-1} , однако на предварительную интерпретацию колебаний это не влияет. Поляризационными и диффузионными эффектами атомного базиса можно пренебречь. Поэтому остановились на базисе 6-311G(d,p) [12].

Модельные расчеты геометрии и колебательных состояний ПАН

ПАН_1. Длины связей C_1C_2 , C_1C_4 , C_1C_6 , C_2C_3 равны соответственно 1.55, 1.54, 1.47, 1.53 Å. Длина связи C_6N_{10} – 1.15 Å, длины связей CH изменяются в пределах 1.09-1.10 Å. Приведенные данные с точностью до 0.01 Å совпадают с соответствующими длинами связей в пропане и ацетонитриле [3]. Отклонение валентных углов от тетраэдрических значений не превышает 3°. Исключение составляет значение угла $\text{A}(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)=114.2^\circ$. Отклонение угла $\text{A}(\text{C}_1\text{C}_6\text{N}_{10})$ от линейного укладывается в интервал 1.5° . Оптимизации геометрии достигается для трансконформационного расположения молекулярных фрагментов относительно связей C_1C_2 и C_2C_3 .

Расчеты параметров адиабатического потенциала модельной молекулы и интерпретация фундаментальных состояний осуществлена в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний [16-18], что позволило оценить влияние ангармонических резонансов. Результаты представлены в табл.1.

Отметим, что качественная оценка смещения колебательных полос фундаментальных колебаний может быть осуществлена как применением процедуры масштабирования [19], так и использованием методов спектроскопической массы [3]. При отсутствии ангармонических резонансов получаемые на этом пути расчетные данные хорошо согласуются с результатами использования адиабатической теории возмущения второго порядка для описания ангармонизма колебаний [16-18]

$$E^{(v)} = \nu_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (1)$$

Здесь ν_s частоты гармонических колебаний, n_s - колебательные квантовые числа, χ_{sr} ангармонические постоянные.

Соотношение (1) позволяет оценить обертоновые состояния свободной молекулы. Методика такой оценки, а также границы применимости соотношения (1) подробно рассмотрены в работе [20].

Интерпретация фундаментальных колебаний модельной молекулы ПАН_1, представленная в табл.1, позволят сделать вывод о характеристичности колебаний метильной группы (q, α – обозначают соответственно валентные и деформационные колебания фрагмента CH_3), характеристичности колебаний фрагмента CH_2 (q', β), валентных и деформационных колебаний связей $\text{CH}(q'', \phi)$, валентных колебаний связи CN . При этом расчетные значения частот указанных фундаментальных колебаний хорошо согласуются как с экспериментальными данными для указанных фрагментов из монографии [3] (в табл. 1 помечено *), так и с отнесением, предложенным для этих молекулярных фрагментов в работе [1]. Поэтому при рассмотрении последующих молекулярных моделей, связанных с наращением звеньев в полимерной цепи, указанные колебания не рассматриваются, так же как крутильные колебания

метильных групп (χ_m). Колебания в диапазоне ниже 280 см^{-1} делокализованы по форме колебаний, слабые по интенсивности. В таблицах они не приводятся ввиду низкой информативности.

В дальнейшем интерес будет представлять характер поведения полос, интерпретированных как валентные колебания связей CC : C_1C_2 (Q), C_1C_4 (Q'), C_1C_6 (Q''), деформационные колебания валентных углов углеродного остова (γ , γ' , γ''), деформационные колебания валентных углов нитрильного фрагмента: CCN (θ , ρ). Все эти колебания лежат в диапазоне ниже 1100 см^{-1} , имеют слабую интенсивность в спектрах ИК и КР. Влияние ангармонического смещения фундаментальных полос можно оценить процедурой масштабирования.

Добавление второго звена приводит к модельной молекуле ПАН_2. Как указано выше, здесь имеют место две конформационные модели, определяемые относительным положением фрагментов $\text{N}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_{12}$ и $\text{N}_{11}\text{C}_7\text{C}_3\text{H}_{13}$. Первая конформационная модель имеет плоскость симметрии (C_s), вторая – ось симметрии второго порядка (C_2).

Результаты оптимизации геометрии приводят к следующим результатам. Отличие соответствующих длин валентных связей ПАН_1 и ПАН_2 не превосходит 0.002 \AA , тетраэдрических валентных углов – 0.8° . Такого же порядка отличие для соответствующих геометрических параметров конформационных моделей ПАН_2. Наибольшее различие $\sim 1.7^\circ$ имеет место для угла $\text{A}(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$ конформеров. Сравним расстояния между атомами фрагментов $\text{N}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_{12}$ и $\text{N}_{11}\text{C}_7\text{C}_3\text{H}_{13}$ конформеров. Для конформера симметрии C_s оптимизация дает следующие значения: $R(\text{N}_{10}, \text{N}_{11}) = 3.75\text{ \AA}$, $R(\text{H}_{12}, \text{H}_{13}) = 2.44\text{ \AA}$, $R(\text{N}_{10}, \text{H}_{13}) = 4.35\text{ \AA}$. Для конформера симметрии C_2 соответствующие расстояния 5.20 \AA , 3.07 \AA , 3.10 \AA . Как это сказывается на значениях частот фундаментальных колебаний демонстрирует таблица 2.

Имеет место расхождение частот $\sim 50\text{ см}^{-1}$ для валентных колебаний углеродного скелета C_1C_2 (Q) и деформационного угла $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ (γ). Для остальных колебаний в рассматриваемом диапазоне имеющие различия в параметрах полос не может служить основанием для идентификации конформеров.

Следует отметить, что интерпретация полос фрагмента NCC в ПАН_1 и ПАН_2 дает основание говорить об их характеристичности по частоте при наращивании звеньев полимерной цепи.

Оптимизация геометрии модельной молекулы ПАН_3 (Рис.1в) осуществлена для двух конформаций, связанных с взаимным расположением фрагментов NCC . Первая конформация соответствует простой трансляции указанного фрагмента вдоль трехзвеньевого цепи, вторая – перестановкой центрального фрагмента $\text{N}_{10}\text{C}_6\text{C}_1$ и примыкающей связи C_1H_{12} . Иными словами, два соседних звена образуют конформационную модель_2 ПАН_2. Обе модели принадлежат группе симметрии C_s .

Отличие в значениях соответствующих геометрических параметров для валентных связей и валентных углов модельных молекул ПАН_2 и ПАН_3 находятся в границах, указанных выше при сравнении ПАН_1 и ПАН_2. Расстояния между атомами соседних фрагментов NCCN для первого конформера таковы: $R_{\text{NN}} = 3.76\text{ \AA}$, $R_{\text{HH}} = 2.46\text{ \AA}$, $R_{\text{NH}} = 3.87\text{ \AA}$. Для второго конформера соответственно 5.19 \AA , 3.04 \AA , 3.09 \AA . Таким образом, добавление звена приводит к увеличению R_{NH} для первой конформационной модели ПАН_3. Сопоставление расчетных значений фундаментальных частот колебаний для рассмотренных двух конформеров модельной молекулы ПАН_3 проведено в табл.3. Различие, по которому можно идентифицировать конформеры определяется диапазоном ниже 200 см^{-1} . Однако следует отметить, что численные методы компьютерной технологии «Gaussin» в данном спектральном интервале не обладают достаточной степенью надежности, о чем упоминалось, к примеру, в монографии [5].

Сравнение модельных расчетов, представленных в табл.2 и 3 подтверждает предположение о характеристичности колебаний фрагмента NCC (Q'', θ , ρ) частоте. По формам колебаний такой вывод неочевиден ввиду их делокализации. Особенно это касается деформационных колебаний фрагмента NCC . С увеличением числа звеньев модельной полимерной цепи нижняя граница деформационных колебаний валентных углов углеродного остова опустилась ниже 100 см^{-1} . Для выяснения дальнейшей тенденции в поведении указанных колебаний были осуществлены модельные расчеты ПАН_4 и ПАН_5. Как и в предыдущих модельных расчетах рассматривались две конформационные модели. Одна соответствует трансляции звеньев (симметрия модельной молекулы C_s), для другой имеет место чередование пространственной ориентации фрагмента NCCN (для четного числа звеньев симметрия C_2).

Оптимизированные значения длин валентных связей для ПАН_4 и ПАН_5 с точностью до третьего знака мантиссы совпадают с соответствующими значениями для предыдущих молекулярных моделей, отклонения от углов тетраэдрических значений не превышает 3.5° за исключением углов ССС углеродного остова (γ), соседних с фрагментом CH_2 , лежащих в интервале 114.8 – 115.7° . При этом наблюдается тенденция уменьшения значения с увеличением числа звеньев 116.6° , 116.0° , 115.7° , 114.8° . Однако такие изменения не влияют на положение полос в колебательных спектрах [3,5].

Сравним, как это сделано выше, расстояния между атомами азота и водорода двух соседних фрагментов NCCN . Для ПАН_4, модель_1: $R_{\text{NN}} = 3.78\text{ \AA}$, $R_{\text{HH}} = 2.51\text{ \AA}$, $R_{\text{NH}} = 3.62\text{ \AA}$ и $R_{\text{NN}} = 3.68\text{ \AA}$, $R_{\text{HH}} = 2.42\text{ \AA}$,

$R_{NH} = 4.31 \text{ \AA}$. Для второй конформационной модели $R_{NN} = 5.22 \text{ \AA}$, $R_{HH} = 3.08 \text{ \AA}$, $R_{NH} = 3.09 \text{ \AA}$ и $R_{NN} = 5.15 \text{ \AA}$, $R_{HH} = 3.15 \text{ \AA}$, $R_{NH} = 3.14 \text{ \AA}$. Для ПАН_5, модель_2: $R_{NN} = 5.20 \text{ \AA}$, $R_{HH} = 3.09 \text{ \AA}$, $R_{NH} = 3.09 \text{ \AA}$ и $R_{NN} = 5.18 \text{ \AA}$, $R_{HH} = 3.13 \text{ \AA}$, $R_{NH} = 3.12 \text{ \AA}$. Первый набор относится к концевым звеньям модельной молекулы, второй к внутренним звеньям цепи.

Добавление звеньев не меняет общей картины расположения интерпретированных полос. Валентные колебания связей СС углеродного остова проявляются в частотных диапазонах $990-1090 \text{ см}^{-1}$ (Q, Q'), $750-820 \text{ см}^{-1}$ (Q''), деформационные колебания этого остова лежат ниже 410 см^{-1} . Деформационные колебания фрагмента NСС попадают в частотный интервал $520-610 \text{ см}^{-1}$. В интервале от 100 до 300 см^{-1} имеет место делокализация деформационных колебаний ($\gamma', \gamma'', \theta, \rho$). В диапазон ниже 100 см^{-1} попадает деформационное колебание углеродного остова (γ) и крутильные колебания фрагментов относительно связей СС этого остова. Идентификация конформационных моделей затруднена из-за близкого расположения и низкой интенсивности колебательных полос в низкочастотной части спектра.

Выводы

1. Метод функционала плотности DFT/b3LYP позволяет построить структурно-динамическую модель полиакрилонитрила, оценить геометрическую структуру и конформационные свойства исследуемого полимера, параметры адиабатического потенциала. Выбор базиса расчета принципиального значения не имеет. Однако предпочтение следует отдать базису 6-311G. Влиянием поляризационных и диффузионных эффектов атомных орбиталей можно пренебречь.
2. Использование ангармонического приближения позволяет улучшить согласие с экспериментом. Особенно это касается высокочастотной части колебательного спектра, куда попадают валентные и деформационные колебания связей СН, валентное колебание связи CN. Эти колебания, как и ожидалось, следует считать характеристическими. Их интерпретация не вызывает затруднений.
3. Для выяснения закономерностей в поведении колебательных полос низкочастотной области спектра и их интерпретации при наращивании звеньев полимерной цепи следует учитывать кинематическое и силовое взаимодействие не менее двух соседних звеньев.
4. Идентификация различных конформационных моделей для конечного числа звеньев затруднена ввиду делокализации колебаний в низкочастотной части спектра и низкой интенсивности колебательных полос
5. Имеет место существенное различие в расстояниях между атомами молекулярных фрагментов NССН двух соседних звеньев для различных конформаций этих фрагментов, что должно сказаться на межмолекулярном взаимодействии звеньев полимера с окислами металлов. Такие модельные расчеты нами осуществляются.

Заключение

Показано, что методика построения структурно-динамических моделей свободных молекул на основании неэмпирических квантовых расчетов геометрии и параметров адиабатического потенциала может быть использована для решения аналогичных задач для полимеров.

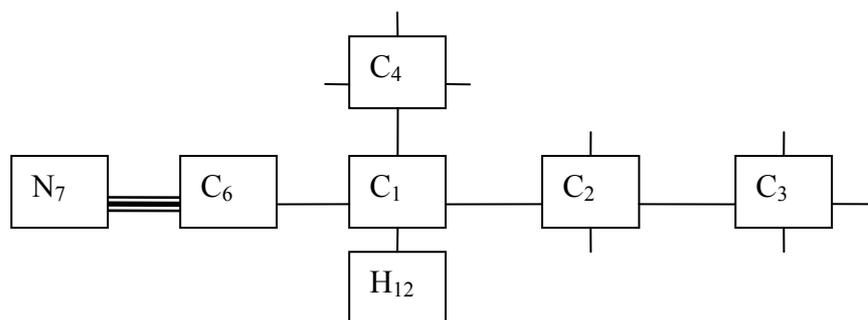


Рис.1 Модельное соединение ПАН_1

Литература

1. Грибов Л.А., Демухамедова С.Д., Зубкова О.В. // Журнал прикладной спектроскопии. 1983. Т.38. №4. с.605-613.
2. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А. и др. Колебание молекул М.: Наука, 1972, 699 с.
3. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры много атомных молекул. М.: Наука, 1970, 559 с.

4. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дис... докт. физ.-мат. наук, Саратов, 1983, 336 с.
5. Пулин В.Ф., Исследование динамики молекулярных соединений различных классов./ В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин. Саратов: СГТУ. 2002, 548 с.
6. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул, дис... -д-ра. физ.-мат. наук, Саратов. 2004. 264 с.
7. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах: дисс. канд. физ.-мат. наук / П.М. Элькин.. Саратов, 2005
8. Элькин М.Д., Джалмухамбетова Е.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского университета. Новая серия. 2008. Т.8. №2. с.24-30.
9. Элькин П.М. // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т.75. №1. с. 23-27.
10. Элькин М.Д., Шальнова Т.А., Пулин В.Ф., Колесникова О.В. // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2009. №1. с.109-114.
11. Mathieu D., Defranceschi N., Lecayon G., Grand A., Delhalle J. // J. Chemical Physics. 1993. V.171. pp.133-143.
12. Mathieu D., Defranceschi N., Lecayon, Delhalle J. // Cemical Physics. 1994. 188. pp.183-195.
13. Zhaoxiang W., Biying H., Hong H., et al. // Spectrochimica Acta. 1996. V.52A. N. 6. pp. 691-703.
14. Минкин В.И., Симкин В.Я., Мендяев Р.М. Теория строения молекул. Р/Д.: Феникс, 1997, 386 с.
15. Frisch M.J. Caussian 03. Revision B.03. /M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. 2003. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
16. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., Мир. 1969. 772 с.
17. Nielsen Н.Н.. // Handbook der Physik. 1957. V.37. №1 pp.173-313.
18. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию колебательных спектров./ -Л., Изд. ЛГУ. 1983. 223 с.
19. Краснощекоев С.В., Степанов Н.Ф. // Журнал. Физической Химии. 2007. Т.81. №4. с. 680-689.
20. Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского госуниверситета. Новая серия. Физика. 2009. Т.9. №1. с.24-30.

Таблица.1
Интерпретация фундаментальных колебаний модельной молекулы ПАН_1

Форма	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{гар}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{гар}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
q	2973*	3114	2970	20.6	67.4	β	1335*	1370	1338	3.50	0.73
q	2973*	3109	2963	28.8	61.6	β, ϕ	1310	1367	1332	2.00	8.18
q', q	2969*	3102	2961	23.8	55.2	ϕ, β	1247	1310	1285	0.05	8.53
q, q'	2930*	3093	2949	36.9	57.7	β, α, ϕ	1227	1284	1252	0.19	1.34
q	2930	3062	2918	8.67	78.8	α, β, ϕ	1175	1179	1152	0.17	2.61
q	2890*	3039	2954	26.0	150	β, α	1115	1140	1119	0.99	1.12
q'	2890*	3030	2955	32.3	42.8	Q', Q, α	1070	1111	1084	2.49	6.86
q, q'	2875*	3027	2951	9.10	119	Q', Q	-	1027	1001	0.25	0.74
q''	2860	3017	2882	2.34	139	Q', Q, α	-	1021	1004	4.98	3.81
Q_{CN}	2237	2348	2318	8.30	68.7	α, β, ϕ	-	980	966	4.84	0.20
α	1487*	1509	1471	6.87	2.91	Q, Q'', α	862	893	879	0.42	4.52
α	1468*	1505	1462	8.44	6.53	β, α	778	820	812	2.11	3.09
α	1468*	1502	1461	5.48	13.2	Q'', β	-	745	736	0.35	4.89
α, β	1447	1498	1461	7.08	16.7	θ, ρ, γ''	-	588	583	0.22	1.21
α	1460*	1488	1450	1.80	4.66	ρ, θ, γ''	532	552	543	1.08	3.02
α	1390*	1422	1390	6.18	0.60	γ	430	408	408	0.45	2.33
α	1360	1416	1387	1.85	1.58	θ, ρ	-	281	277	1.24	1.44

Табл.2.

Интерпретация фундаментальных колебаний модельной молекулы ПАН_2

Сим	Форма	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{гар}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Сим	Форма	$\nu_{\text{гар}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Модель 1						Модель 2						
A'	$\theta, \gamma'', \gamma'$		601	587	0.2	5.7	A	θ, ρ, γ''	614	599	0.2	3.8
A''	ρ, γ'', γ'		578	564	0.3	0.4	B	θ, ρ, γ''	580	566	0.4	0.5
A''	θ, γ''		567	553	0.1	0.5	B	θ, ρ, γ''	569	555	1.7	0.1
A'	ρ, γ''	532	541	529	1.5	4.1	A	θ, ρ, γ''	543	530	0.3	5.2
A'	γ, γ'		364	356	0.7	1.9	A	γ	369	361	0.1	4.7
A''	γ'		353	345	0.2	0.1	B	γ'	356	349	1.0	0.1

Сим	Форма	$\nu_{\text{акс}}$	$\nu_{\text{гар}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Сим	Форма	$\nu_{\text{гар}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Модель 1							Модель 2					
A''	ρ, γ', γ''		621	606	1.1	0.2	A''	θ, γ''	646	631	0.4	0.4
A'	ρ, γ''		595	581	0.1	4.5	A'	ρ, γ''	598	584	0.3	3.4
A'	ρ, θ, γ''		570	556	0.4	3.7	A'	θ, γ''	577	563	2.4	0.6
A''	ρ, θ, γ''		564	551	0.3	0.6	A''	θ, γ''	575	562	0.5	0.8
A''	ρ, γ''	532	545	532	0.2	0.9	A''	ρ	552	539	0.1	0.1
A'	ρ, γ''	532	536	524	1.7	4.3	A'	ρ, γ'	543	530	0.4	6.3
A''	ρ, θ, γ		406	397	0.2	0.4	A''	θ, γ	420	410	0.3	3.8
A'	γ', γ		355	347	0.2	0.2	A'	γ', γ_0	362	354	1.2	0.1
A'	γ', γ		294	288	1.4	2.2	A'	ρ, γ'	292	286	0.5	3.1

Изменение структуры церулоплазмينا под воздействием мощного лазерного излучения Е.А. Ильина, С.А. Куценко

С помощью спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния выявлено изменение структуры молекулы церулоплазмينا под воздействием мощного лазерного излучения. Это изменение связывается с особенностями строения пептидной группы, при разрушении которой происходит освобождение большого числа аминокислотных остатков. Рассчитаны колебательные спектры ароматических аминокислот, входящих в состав церулоплазмينا, и их комплексов. Показано, что наиболее интенсивными являются «дыхательные» колебания бензольных колец ароматических аминокислот.

Введение

Церулоплазмин (ферро- O_2 -оксидоредуктаза, КФ 1.16.3.1) – медьсодержащий белок плазмы крови человека. До 95 % всего количества меди в плазме крови входит в состав этого белка и лишь около 5 % меди соединяется с аминокислотами и альбумином [1].

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

Было установлено [3], что характерной чертой ЦП является внутренняя гомология его структуры: полипептидная цепь имеет шесть доменов, образующих три гомологичных друг другу пары, формирующие треугольную структуру. Трехядерный активный центр находится между 1 и 6 доменом, а во 2, 4 и 6 доменах содержатся мононуклеарные центры (рис.1). Атомы меди (0.27-0.32% от всей массы белка) являются неотъемлемой частью молекулы ЦП и в ходе всех процессов с ее участием они постоянно соединены с белком. Большая прочность связывания меди белком в ЦП обусловлена строением всей молекулы белка. Число атомов меди в ЦП до сих пор точно не определено. Первоначально предполагалось наличие 5 - 8 атомов меди на молекулу ЦП. Но, поскольку в последние годы была уточнена молекулярная масса ЦП, то сейчас считается, что ЦП содержит 6 атомов меди на молекулу ЦП.

Известно, что при наличии в организме очагов воспаления, инфекционного и аллергического процессов, повреждения тканей (инфаркт миокарда, ишемия), уровень ЦП в плазме крови значительно возрастает. Поэтому его относят к белкам острой фазы крови. Заболевания печени и почек приводят к снижению содержания этого фермента [4]. Предполагается, что при различных патологических состояниях возникает изменение не только уровня ЦП, но и его качественного состава.

Для исследования структуры ЦП использовался метод спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Ранее [5] было показано, что под воздействием мощного лазерного излучения (интенсивность достигает 10^8 Вт/см²), происходит изменение спектров ВКР ЦП в процессе регистрации. В данной работе выясняются причины изменения спектров ВКР ЦП. Кроме того, по изменению спектров ВКР можно проследить изменение структуры молекулы ЦП.

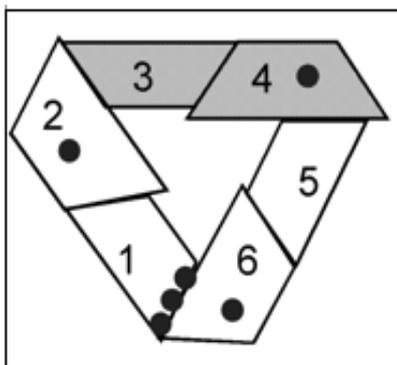


Рис.1. Шесть доменов ЦП, расположенных попарно, образуют замкнутую треугольную структуру. В доменах 2, 4 и 6 расположены ионы меди типа I. Ион меди типа II и пара ионов меди III образуют трехъядерный кластер, расположенный около N- и С-концевых доменов 1 и 6, соответственно [3]

Материалы и методы исследования

В работе [5] при регистрации спектров ВКР ЦП было обнаружено, что со временем происходит изменение спектров ВКР, проявляющееся в расплывании формы стоксовой линии, исчезновении и появлении максимумов. Выяснено, что данные изменения связаны с воздействием на ЦП высокоинтенсивного лазерного излучения. Поэтому для дальнейшего исследования необходимо зарегистрировать спектры ВКР ЦП в процессе облучения и выяснить, в чем проявляется влияние мощного лазерного излучения на структуру ЦП. Исследовались спектры ВКР одного и того же раствора ЦП в фосфатном буфере. Для приготовления раствора использовался кристаллический ЦП (НПО «Микроген», Москва), находящийся в герметично закрытой капсуле. Для получения раствора ЦП растворяли в фосфатном буфере (рН=7,5) с концентрацией 1 мг/мл.

Спектры регистрировались следующим образом: в нулевой момент времени (то есть непосредственно после получения раствора), через 30 минут после регистрации первого спектра и еще через 30 минут после регистрации второго спектра.

Исследования проводились на установке, созданной на базе КАРС спектрометра. На рис.2 приведена схема экспериментальной установки для исследования спектров ВКР.

Излучение задающего генератора (1) (на основе кристалла $YAG:Nd^{3+}$), работающего в режиме модуляции добротности на длине волны $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$, при помощи системы зеркал (2) попадает в генератор второй гармоники (3), выполненный на термостатированном кристалле $LiNbO_3$. Энергия возбуждающего рассеяние излучения порядка 100 мДж, длительность импульса 50 нс (интенсивность излучения достигает 10^8 Вт/см^2). Излучение второй гармоники ($\lambda = 532 \text{ нм}$), пройдя через светофильтр (4), при помощи системы зеркал (5) и линзы (6) фокусируется в кювету (7), заполненную исследуемым веществом (толщина кюветы 5 мм). Рассеянное излучение, содержащее в своем спектральном составе первую стоксовую компоненту ВКР-спектра, отделяется от излучения накачки светофильтром (8) и при помощи линзы (9) и поворотного зеркала (5) фокусируется на входную щель монохроматора (10). Выделенная монохроматором стоксовая линия регистрируется с помощью фотоэлектронного умножителя (11) и запоминающего осциллографа (13). Источник высокого напряжения (12) обеспечивает питание ФЭУ.

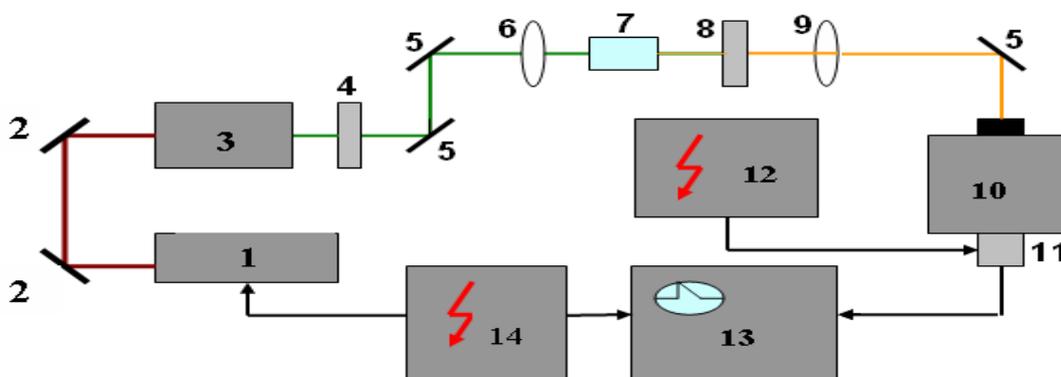


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 – задающий генератор; 2 – поворотное зеркало для излучения с длиной волны 1,06 мкм; 3 – генератор второй гармоники; 4 – светофильтр СЗС – 24; 5 – поворотное зеркало (металлическое); 6 – линза ($f = 10 \text{ см}$); 7 – кювета с исследуемым веществом; 8 – светофильтр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

В данной работе при регистрации спектров комбинационного рассеяния измерялось напряжение сигнала, поступающего с ФЭУ на запоминающий осциллограф. Интенсивность излучения, регистрируемого ФЭУ, прямо пропорциональна значению напряжения, измеряемого с помощью запоминающего осциллографа.

Были зарегистрированы ВКР спектры ЦП, растворенного в фосфатном буфере, через равные промежутки времени. Спектры ВКР ЦП получались вычитанием из спектров ВКР ЦП, растворенного в фосфатном буфере, спектров ВКР фосфатного буфера.

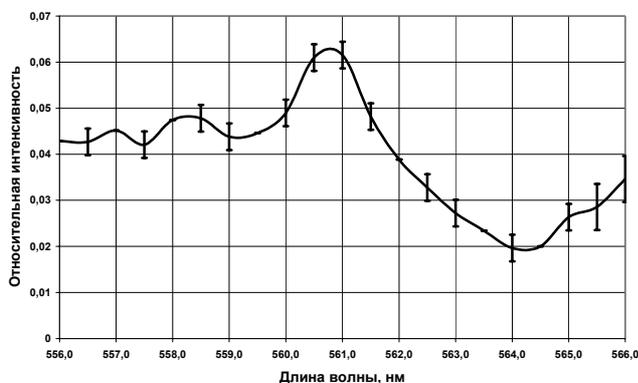
Для того чтобы определить колебания структурных групп каких аминокислот вносят вклад в колебательный спектр ЦП, проведен численный расчет колебательных спектров ароматических аминокислот, входящих в состав ЦП, и их комплексов. Численный расчет проведен с помощью пакета программ HyperChem Pro 6 полуэмпирическим методом CNDO. Интенсивность колебательных линий пропорциональна квадрату производной от индуцированного дипольного момента по нормальной координате.

Результаты и их обсуждение

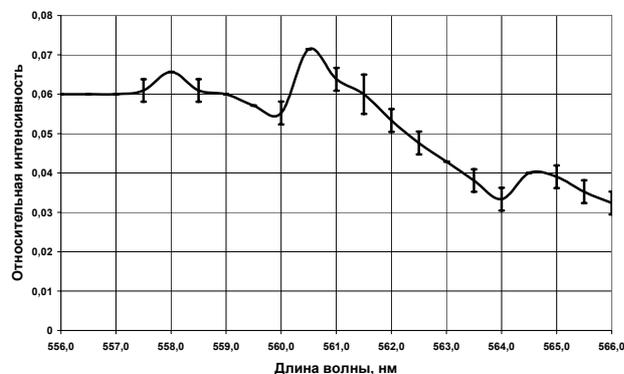
С помощью спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния выявлено изменение структуры молекулы ЦП под воздействием мощного лазерного излучения. Это изменение проявляется в отличии спектров, зарегистрированных через равные промежутки времени (рис.3).

Видно, что в спектре ВКР, представленном на рисунке 3 (а), отчетливо проявляется стоксовая линия ЦП, максимум которой находится на длине волны 561 нм. В спектре ВКР (рис.3, б), полученном через 30 минут после регистрации первого спектра, форма стоксовой линии ЦП изменилась: наблюдаются два незначительных максимума на длинах волн 558 нм и 564,5 нм соответственно. Из рисунка 3 (в) видно, что под воздействием мощного лазерного излучения первая стоксовая линия ЦП практически исчезла, при этом наблюдаются 3 максимума на длинах волн 558 нм, 560,5 нм и 565 нм.

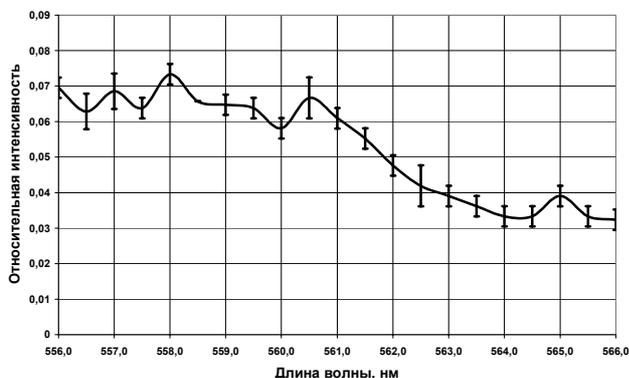
Так как в спектре ВКР проявляются колебательные моды, то по этим спектрам (изменение формы стоксовой линии, появление или исчезновение определенных максимумов) можно сделать вывод о влиянии мощного лазерного излучения на структуру колебательных состояний молекулы ЦП. Данные изменения могут быть связаны с особенностью строения пептидной группы (рис. 4), разрушением слабых пептидных связей в молекуле белка и освобождением большого числа аминокислотных остатков, активных в колебательном спектре (известно [6], что наиболее активными являются ароматические аминокислоты – тирозин, триптофан, фенилаланин).



а



б



в

Рис.3. Спектры ВКР ЦП: а) в начальный момент времени; б) через 30 минут после регистрации первого спектра; в) через 60 минут после регистрации первого спектра

Пептидная группа обладает повышенной восприимчивостью к внешним воздействиям и отличается высокой лабильностью в распределении электронной плотности. Но, в то же время, пептидная связь химически устойчива. Ее устойчивость объясняется сохранением при изменении внешних условий, не превышающих определенных границ, согласованности во взаимоотношениях между фрагментами пептидной группы, обладающими противоположными и дополняющими друг друга электронными свойствами [7].

Итак, при экспериментальном исследовании выяснено, что под воздействием высокоинтенсивного лазерного излучения спектральные характеристики белка изменяются. Это должно быть связано с изменением структуры молекулы ЦП, а именно с освобождением остатков ароматических аминокислот.

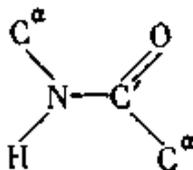


Рис.4. Химическая формула пептидной группы

Численные расчеты показали, что колебательные спектры всех аминокислот, входящих в состав ЦП, имеют схожую структуру: наиболее интенсивными являются колебания связей C-N ($\sim 2700 \text{ см}^{-1}$) и C=O ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$). Данные колебания являются характеристичными по частоте, поскольку присутствуют в колебательном спектре каждой аминокислоты и имеют почти равную по величине интенсивность.

Колебательная линия тирозина на частоте 1108 см^{-1} , соответствующая стоксовой длине волны $565,1 \text{ нм}$, а также линия фенилаланина с частотой 1090 см^{-1} ($564,7 \text{ нм}$) попадают в диапазон ($556 - 566$) нм, где наблюдаются стоксовые линии спектра ВКР ЦП. Можно предположить, что максимум на длине волны $564,5 \text{ нм}$ в спектре ВКР ЦП (рис. 3, б) принадлежит фенилаланину. Но после длительного облучения эта линия смещается и, видимо, в облученном белке более активным является тирозин (проявляется максимум на длине волны 565 нм). Максимум на длине волны $560,5 \text{ нм}$ в спектре ВКР ЦП (рис.3, а), скорее всего, принадлежит колебательному спектру фенилаланина, поскольку колебания на частоте 1090 см^{-1} ($565,1 \text{ нм}$) соответствуют «дыхательным» колебаниям бензольного кольца.

Таким образом, в результате расчетов было установлено, что наиболее интенсивными в комплексах аминокислот, составляющих лишь часть последовательности аминокислотной цепочки молекулы ЦП, являются «дыхательные» колебания бензольных колец ароматических аминокислот. Согласно теории ВКР наибольшей интенсивностью в спектрах комбинационного рассеяния обладают полносимметричные колебания, в частности «дыхательные» колебания бензольных колец ароматических аминокислот [8]. Поэтому можно считать, что наиболее активными в спектре ВКР являются ароматические аминокислоты.

Кроме того, при образовании апоформы ЦП наблюдается разворачивание белковой глобулы вследствие разрыва водородных связей между доменами 1 и 6. В области контактов пар доменов находятся 5 остатков триптофана и 19 – тирозина, и вероятен процесс экспонирования их в растворитель [6].

Таким образом, можно считать, что высокоинтенсивное лазерное излучение приводит к денатурации молекул ЦП, а именно к разрушению слабых пептидных связей и освобождению большого числа ароматических аминокислот, активных в колебательном спектре.

Литература

1. Крайнова Т.А., Ефремова Л.М. Церулоплазмин – биологические свойства и клиническое применение. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородской государственной медицинской академии, 2000 г.
2. Lee S.H., Lancey R., Montaser A., et al. //Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine. 1993. V. 203. pp.428 – 439.
3. Lindley P.F., Card G., Zaitseva I., et al.// J. Biol. Inorg. Chem. 1997. №2. pp. 454-463.
4. Санина О.Л., Бердинских Н.К. // Вопросы медицинской химии. 1986. Т. 32. № 5. с.1986.
5. П'ина Елена А., Kutsenko Svetlana A., Ulchenko Ivan N. //SPIE. 2008. V. 6791. pp. 3355
6. Рязанцев С.В., Башарина О.В., Брагин М.В., Артюхов В.Г. // Вестник ВГУ, серия: Химия, Биология, Фармация. 2003. №2. с. 172-174.
7. Гринштейн Дж., Виноц М. Химия аминокислот и пептидов. М.: «Мир», 1965.
8. Ельяшевич М.А. Молекулярная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006.

Структурно-динамические модели спиназарина

Л.М. Элькин, Э.К. Костерина, Е.А. Джалмухамбетова

Проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров спиназарина в рамках функционала плотности DFT/B3LYP. Показана возможность образования внутримолекулярной водородной связи.

Введение

Природные продукты – спинохромы – биологически активные соединения и лекарственные препараты [1]. Информация о геометрической и электронной структуре этих соединений, полученная из эксперимента (ЯМР, масс-спектрометрия, спектры ИК), является крайне ограниченной и не дает возможности построить структурно-динамические модели, как это принято в молекулярной динамике.

Устранить пробел позволяют неэмпирические методы квантовой механики молекул [2-4]. Построенные на их основе структурно-динамические модели для соединений различных классов представлены, к примеру, в монографии [5]. Неэмпирические расчеты геометрии и колебательных состояний свободных молекул, выполненные в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний, позволили определиться с методом и базисами. Для предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний циклических и полициклических соединений предпочтение следует отдать методу функционала плотности DFT/B3LYP с базисами от 6-311G(d,p) до 6-311++G(d,p) [6].

В качестве иллюстрации сказанного сошлемся на работы [7-11], где интерпретация спектра фундаментальных колебаний выполнена с учетом ангармонизма колебаний. Модельные неэмпирические квантовые расчеты позволяют дать оценку гармоническим силовым постоянным для сложных молекулярных соединений и их димеров, определить роль процедуры масштабирования [12,13] как качественной оценки влияния ангармонизма колебаний на смещение спектральных полос в ИК и КР спектрах. Существенное расхождение результатов операции масштабирования с результатами, полученными при решении ангармонической задачи методами теории возмущения для валентных колебаний связей СН, ОН, NH определяется наличием ангармонических резонансов, методика учета которых в модельных расчетах предложена нами в работах [14,15].

Цель данной работы – построение структурно-динамической модели простейшего представителя спинохромов – спиназарина (Рис.1) на основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры соединения.

Результаты модельных расчетов

Отсутствие экспериментальных данных по геометрической структуре спиназарина и предпочтительной конформации фрагментов СОН относительно плоскостей шестичленных циклов потребовало оптимизации геометрии соединения при различных начальных значениях угла между указанными молекулярными фрагментами. При этом принималось во внимание воспроизводимость частот крутильных колебаний фрагментов СОН (частота внутреннего вращения). Такие условия выполняются для плоской модели спиназарина, при этом расположение фрагментов СОН относительно связи С=О соответствует тому, как это изображено на Рис.1 (равновесная молекулярная конфигурация имеет симметрию C_{2v} [16]). В таком случае может иметь место механизм внутримолекулярного взаимодействия между фрагментами СОН и О=C, что непременно должно проявиться в колебательных спектрах соединения.

Оптимизация геометрии приводит к следующим значениям геометрических параметров спиназарина. Длины связей в шестичленных циклах попадают в интервал $R_{CC} = 1.36-1.47 \text{ \AA}$ (в бензоле 1.4 \AA [16]), $R_{C=O} = 1.25 \text{ \AA}$, $R_{CO} = 1.34 \text{ \AA}$, $R_{OH} = 0.98 \text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.08 \text{ \AA}$. Валентные углы шестичленных циклов попадают в диапазон $A_{CCC} = 118.9 - 120.7^\circ$, $A_{CCH} = 117.8 - 121.2^\circ$ (120° в бензоле [16]), $A_{CCO} = 116.3 - 122.8^\circ$, $A_{CC=O} = 117.3 - 122.9^\circ$ (121.9° в ацетоне [16]), $A_{COH} = 104.9 - 106.9^\circ$. (106.3° в муравьиной кислоте [16]). Влияние атомного базиса не выходит за рамки 0.005 \AA для валентных связей и 0.06° для валентных углов. Такие изменения в геометрии отдельных фрагментов спиназарина по отношению к соответствующим геометрическим параметрам родственным по электронной структуре фрагментов соединений из монографии [16] дают основание предполагать наличие характеристичности фундаментальных колебаний для указанных фрагментов. К ним в первую очередь относятся валентные и деформационные колебания связей СН, ОН, С=О. Отметим, что эксперимент в ИК спектре спиназарина [1] касается именно указанных полос.

Интересным представляется результат оптимизации геометрии для модели, представленной на Рис.1. Расстояние между атомом водорода фрагмента СОН одного цикла и атомом кислорода связи С=О дает квантово-механическую оценку $R_{H...O} \sim 1.74 \text{ \AA}$, что дает основание предположить наличие

внутримолекулярной водородной связи. Приведенные ниже расчеты колебательных состояний спиназарина и их сопоставление с экспериментом из публикации [1] данное предположение подтверждают.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний, их интерпретация по преимущественной форме колебания [16] и распределению потенциальной энергии по колебательным степеням свободы [17] приведена в табл.1.2 для базисов 6-311G(d) и 6-311G(d,p). Видно, что влиянием поляризационных эффектов при выборе базиса атомных орбиталей можно пренебречь в задачах идентификации соединения по его колебательным спектрам. Расчеты с использованием базисов 6-311+G(d) и 6-311+G(d,p), учитывающие диффузионные эффекты для плоских колебаний приводят к смещениям соответствующих полос $\sim 12 \text{ см}^{-1}$. При этом качественная оценка интенсивностей полос не меняется. Для неплюских колебаний картина иная. Не удалось воспроизвести низкочастотное крутильные колебание ($\chi\chi$ в табл.2), интерпретированное как изменение угла между шестичленными фрагментами. По этой причине в статье расчетные данные для диффузионных базисов не приводятся.

Теперь обратимся к фундаментальным колебаниям фрагментов СОН. Различие в частотах $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ для валентных колебаний связей ОН указывает на наличие внутримолекулярной водородной связи [18] между атомом водорода Н фрагмента СОН левого цикла и атомом кислорода связи С=О правого шестичленного цикла. Наблюдаемые в эксперименте [1] полосы в 3520 см^{-1} и 3433 см^{-1} интерпретированы авторами статьи как валентные колебание связей ОН. Учитывая систематические ошибки операции масштабирования, занижающие ангармонические расчеты для данных колебаний на величину $\sim 60-100 \text{ см}^{-1}$ [19,20], констатируем удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных для колебательных состояний связей ОН.

Имеет место и увеличение частоты ($\sim 180 \text{ см}^{-1}$)неплюского деформационного колебания этой связи ($\rho_{\text{ОН}}$) при образовании внутримолекулярной водородной связи.

Следует отметить и значение расчетной величины валентного колебания связи С=О. Как правило, в соединениях различного класса положение соответствующей сильной в обоих спектрах соответствует диапазону $1680 - 1780 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от того участвует ли связь С=О в образовании димера, как это имеет место в карбоновых кислотах [19]и для шестичленных азациклических соединений – урацилов и азоурацилов [20]. Однако экспериментальные данные для данного колебания $\sim 1601 \text{ см}^{-1}$, приведенные в работе [1], хорошо согласуются с таковыми из табл.1, учитывая, что операция масштабирования занижает расчеты в ангармоническом приближении для данной области колебательного спектра $\sim 20-30 \text{ см}^{-1}$ [18,19].

Для оценки возможностей неэмпирических квантовых методов в предсказательных расчетах фундаментальных колебательных состояний шестичленных фрагментов спиназарина обратимся к молекуле нафталина (симметрия D_{2h}), представляющей два сопряженных бензольных кольца (C₁₀H₈).

Геометрическая структура нафталина, колебательный спектр различных дейтерозамещенных нафталина подробно представлены в монографии [16]. Длины связей СС, оцененные по рентгеноструктурному эксперименту лежат в диапазоне 1.36-1.42 Å, углы изменяются в пределах 119.2 - 120.5°.

Характер поведения длин валентных связей кольца в зависимости от их местоположения полностью соответствует таковым в спиназарине.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний нафталина (Табл.3) указывают на отсутствие зависимости положения полос от поляризационных и диффузных параметров атомного базиса (6-311G). Хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных параметров спектра фундаментальных колебаний достигается использованием ангармонического приближения. При этом операция масштабирования частот дает результаты того же порядка величины, что и ангармонические расчеты. Валентные колебания связей С-С шестичленных фрагментов попадают в ту же область $\sim 1560 - 1630 \text{ см}^{-1}$. Понижение частот деформационных колебаний валентных углов (γ) соответствует характеру поведения указанных колебаний при дейтерозамещении [16]. Отметим характеристичность валентных и деформационных колебаний связей СН в области $1260- 1480 \text{ см}^{-1}$. Влияние ангармонических резонансов на смещение колебательных полос полностью перекрывается результатами расчета колебательных состояний нафталина во втором порядке ангармонической теории молекулярных колебаний.

Выводы

1. Неэмпирические квантовые методы DFT/b3LYP позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической и электронной структуры соединений нафтазаринового ряда. Предпочтение следует отдать базису 6-311G. Влияние поляризационных и диффузионных составляющих атомного базиса сказывается на значениях расчетных величин интенсивностей в спектрах ИК и КР, не меняя качественной оценки интенсивности полосы.

2. В спиназарине имеет место внутримолекулярная водородная связь между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода фрагмента C=O. Этот факт полностью подтверждается характером поведения фундаментальных частот колебаний гидроксильного фрагмента в модельных расчетах и проявляется в реальном эксперименте.

3. Для данного класса соединений полученную оценку гармонического силового поля следует считать достоверной, операцию масштабирования частот – качественной оценкой ангармоничности колебаний. Возможности неэмпирических квантовых методов позволяют избавиться от процедуры масштабирования гармонических силовых полей и осуществлять расчеты данного класса соединений в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

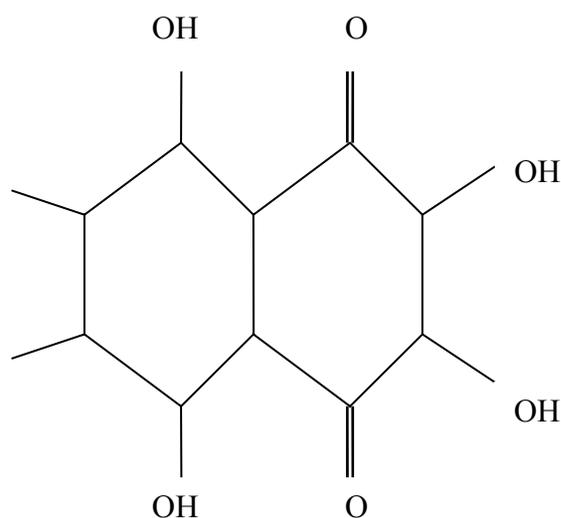


Рис.1. Спиназарин

Литература

1. Якубовская А.Я., Похилло Н.Д., Мищенко Н.П., Ануфриев В.Ф. // Известия АН РФ, сер.хим. 2007. № 4. с.788-791.
2. Минкин В.И., Б.И.Симкин, Р.М.Мендяев. Теория строения молекул. Р/Д.: Феникс, 1997, 386 с.
3. Попл Дж.А. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 349–356.
4. Кон В. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 336–348.
5. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов./ Саратов: СГТУ. 2002, 548 с.
6. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. GAUSSIAN 03. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003.
7. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. // Оптика и спектр. 2004. Т. 97. № 2. С.1–11.
8. Е.А. Джалмухамбетова, М.Д. Элькин. // Вестник СГТУ. 2007. №2. Вып.2. С.7-12.
9. Элькин П.М., Эрман М.А., Пулин О.В. //Жур. приклад. спектроскоп. 2006. Т.73. №4. С.431-436
10. Элькин П.М., Пулин О.В, Джалмухамбетова Е.А. //Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т.75. №1. С. 23-27
11. Элькин П.М., Эрман Е.А., Пулин О.В. //Журнал прикладной спектроскопии.2009.Т.76.№2. С.170-175.
12. Панченко Ю.Н., Абраменков А.В. //Журн. физ. химии. 2003. Т.77. № 6. С.1062–1069.
13. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. //Журнал. Физической Химии. 2007.Т.81. №4. С. 680-689.
14. Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гречухина О.Н.. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Физика.2009. Т.9. №1. С.27-33.
15. Элькин П.М., Пулин В.Ф., Джалмухамбетова Е.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т.74. №2. С.153-156.
16. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. -М.: Наука. 1970. 560 с.
17. Грибов Л.А., Дементьев В. А., Тодоровский А.Т. Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола. М. Наука, 1986, 264 с.
18. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. М.1959, 524 с.
19. Элькин М.Д., Шальнова Т.А., Колесникова О.В. //Вестник СГТУ. 2009. №1(37). Вып.1. С.109-114.
20. Элькин М.Д., Джалмухамбетова Е.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Физика.2008. Т.8. №2. С.24-30.

Форма колебаний	$\nu_{\text{гарм}}$	$\nu_{\text{масс}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{гарм}}$	$\nu_{\text{масс}}$	ИК	КР
	Тип симметрии A1							
φ_{OH}	3630	3452	0.31	206	3652	3472	1.94	215
φ_{OH}	3391	3232	111	137	3424	3262	156	152
φ_{CH}	3206	3060	1.71	227.	3210	3064	4.35	231
Q, β	1732	1674	109	163	1735	1678	118	165
Q, β	1684	1629	0.86	55.5	1685	1630	1.89	56.6
$Q_{\text{C=O}}$	1612	1560	143	180	1616	1564	146	182
β_{OH}	1500	1453	2.48	83.4	1505	1458	4.68	89.2
Q, β	1453	1408	18.8	163	1454	1409	25.8	166
Q, β_{OH}	1416	1372	1.40	53.4	1420	1377	17.4	67.3
$\beta_{\text{OH}}, Q_{\text{CO}}$	1352	1311	623	51.7	1359	1318	724	67.2
Q_{CO}	1321	1281	16.9	7.06	1321	1282	34.2	14.1
β_{OH}, Q	1250	1214	431	35.8	1254	1217	471	37.1
β_{CH}	1185	1151	146	2.11	1188	1154	156	2.64
β_{CH}	1111	1079	36.7	11.8	1112	1081	42.6	13.0
Q	913	889	12.7	36.4	914	890	13.1	36.8
Q	563	549	0.32	39.9	563	549	0.47	40.8
γ	467	456	11.8	18.9	467	457	15.6	19.1
γ	445	435	7.80	6.27	445	435	25.6	7.61
β_{CO}	437	427	21.9	0.34	440	430	35.6	2.27
β_{CO}	339	332	0.93	0.04	348	341	2.21	0.15
γ	294	288	18.1	0.61	298	291	18.2	0.72
	Тип симметрии B2							
φ_{OH}	3628	3450	199	39.2	3650	3470	245	41.2
φ_{OH}	3394	3234	27.1	33.6	3426	3264	29.5	42.1
φ_{CH}	3192	3047	1.36	98.3	3196	3051	2.37	100
$Q_{\text{C=O}}$	1636	1583	374	1.35	1637	1584	478	5.18
Q, γ	1626	1573	79.9	40.9	1629	1576	174	44.4
β, Q_{CO}	1495	1448	220	0.01	1499	1452	249	0.05
$\beta_{\text{OH}}, \gamma$	1450	1405	104	64.9	1458	1413	136	68.0
β_{OH}	1406	1363	410	7.09	1411	1368	422	12.8
γ, β	1354	1313	104	4.58	1356	1315	113	6.49
Q_{CO}	1338	1298	427	6.11	1338	1298	443	6.16
Q, β	1237	1201	108	8.29	1238	1202	124	8.50
Q, γ	1077	1047	23.0	20.6	1079	1050	23.7	21.5
Q, γ	988	961	42.1	1.58	989	962	42.4	1.67
β_{CO}	854	831	3.37	0.01	854	832	3.52	0.03
γ	725	707	24.8	2.92	726	708	25.8	3.03
γ	625	610	12.5	0.11	625	610	13.3	0.13
$\beta_{\text{C=O}}$	516	504	2.76	2.40	517	505	3.40	2.53
γ	404	395	4.76	2.73	407	398	4.94	2.74
γ	333	326	2.55	0.11	340	332	3.33	0.18
γ	243	237	8.44	1.53	250	245	8.59	1.67

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , Интенсивности в спектрах ИК в Км/моль , в спектрах КР в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

Форма колебаний	$\nu_{\text{гарм}}$	$\nu_{\text{масш}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{гарм}}$	$\nu_{\text{масш}}$	ИК	КР
	Тип симметрии A2							
ρ_{CH}	978	951	0,00	0,01	979	953	0,00	0,02
ρ_{OH}	781	762	0,00	2,61	805	784	0,00	2,77
ρ_{CO}	691	674	0,00	0,52	704	686	0,00	0,56
$\rho_{\text{C=O}}$	644	629	0,00	0,02	660	644	0,00	0,12
ρ_{OH}	597	583	0,00	3,83	599	585	0,00	4,55
ρ_{CO}	555	542	0,00	1,79	567	554	0,00	2,50
ρ_{CC}	405	396	0,00	0,79	411	402	0,00	0,97
χ	360	352	0,00	0,51	363	355	0,00	0,66
χ	140	137	0,00	0,08	142	139	0,00	0,09
xx	91	89	0,00	0,18	91	89	0,00	0,19
Тип симметрии B1								
ρ_{CH}	853	831	20,7	1,48	858	835	24,2	1,55
ρ_{OH}	789	769	231	0,00	811	790	277	0,01
$\rho_{\text{C=O}}$	737	719	0,24	0,00	738	720	4,00	0,00
ρ_{OH}	608	593	193	1,32	615	601	218	1,49
ρ_{CO}	578	564	5,03	0,08	579	565	6,73	0,08
ρ_{CO}	328	321	0,16	0,27	330	323	0,37	0,31
ρ_{CC}	184	181	0,00	1,06	185	181	0,02	1,07
χ	162	158	0,77	0,00	162	159	0,78	0,01
χ	88	86	0,22	1,51	88	86	0,31	1,55

Структура эхинохрома и стандартизация соответствующих лекарственных препаратов

М.А.Эрман, М.Ш. Элькина, П.Ш.Шатири

В рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP дан анализ адиабатического потенциала этилспиназарина и эхинохрома, предложены структурно-динамические модели соединений. Выявлен механизм внутримолекулярного взаимодействия.

Введение

Информация о структуре и биологической активности сопутствующих эхинохрому (субстанции кардиологического и офтальмологического лекарственного препарата) пигментов является основой стандартизации лекарственного препарата и фактором, определяющим его качество.

Первый из пигментов – этилспиназарин – в природных источниках зачастую присутствует вместе со спиназаринном (2,3,5,8-пентагидрокси-1,4- нафтохинон). Такое утверждение сделано авторами работы [1] на основании анализа спектральных данных при исследовании спиртового экстракта морского ежа *Scophechinus mirabilis*. При этом из ИК спектров соединений были задействованы четыре полосы в диапазоне $3600\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, что явно недостаточно для идентификации соединений по их колебательным спектрам. В этот диапазон попадают колебания связей СН (этилспиназарин), валентные колебания связей ОН гидроксильной группы, валентные колебания связей С=О, колебания сопряженных шестичленных циклов, а также деформационные и валентные колебания этилового фрагмента. Поэтому для решения задач идентификации соединений, имеющих нафтазаринный, гидроксильный и этиловый молекулярные фрагменты необходимо осуществить предсказательные модельные расчеты конформационной структуры и колебательных состояний. Достоверность результатов таких расчетов продемонстрирована нами в работах [2,3] на примере таких полициклов, как нафталин, 1,4-нафтохинон, нафтазарин, спиназарин. Доказательством является хорошее совпадение квантовохимических расчетов колебательных состояний и экспериментальных данных по колебательным спектрам. Для таких расчетов лучшими предсказательными свойствами обладает метод функционала плотности DFT/b3Lyp/6-311+G(d,p) [4].

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей этилспиназарина (2,3,5,8-пентагидрокси-6-этил-1,4-нафтохинон) и эхинохрома (2,3,5,7,8-пентагидрокси-6-этил-1,4-нафтохинон), анализ влияния внутримолекулярного взаимодействия на положение полос в колебательных спектрах, выделение спектральных показателей для идентификации соединений.

Модельные расчеты структуры и спектра соединений

Структура исследуемых соединений представлена на Рис.1. Их можно рассматривать как этил- и гидроксизамещенные спиназарина, для которого оптимизированные геометрические параметры сопоставлены в работе [2,3] с другими соединениями нафтазаринового ряда. Результаты модельных расчетов для углеродного остова соединений, представленные в табл.1. показывают, что замещение приводит к изменению геометрии шестичленных сопряженных циклов не выходящему за рамки точности расчетных методов функционала плотности при любом атомном базисе. При этом надо учитывать, что спиназарин обладает симметрией C_{2v} , этил спиназарин – C_s , а эхинохром принадлежит группе симметрии C_1 . Это результат замещения атома водорода связи СН в этилспиназарине на гидроксильную группу. Модельные расчеты эхинохрома для конфигурации симметрии C_{2v} не воспроизводят частоты крутильных колебаний. Три мнимые частоты по абсолютной величине выходят за пределы ошибок численных методов компьютерной технологии “Gaussian” [4] для низкочастотных колебаний. Однако относительная некопланарность фрагментов колец углеродного остова не превышает 2° . Для гидроксильных групп значения геометрических параметров меняются в диапазонах: $R_{CO} = 1.34-1.35 \text{ \AA}$; $R_{OH} = 0.97-1.0 \text{ \AA}$; $\angle_{COH} = 104.8-106.9^\circ$, для этилового фрагмента: $R_{CO} = 1.44-1.45 \text{ \AA}$, $R_{CC} = 1.51-1.52 \text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.09-1.1 \text{ \AA}$, $\angle_{COC} = 119.4-120^\circ$. Валентные углы этого фрагмента отличаются от тетраэдрических не более чем 3° . Такие изменения дают основание предполагать, что в колебательных спектрах будет проявляться характеристичность колебаний этого фрагмента по частоте.

Результаты численного эксперимента, положенные в основу интерпретации колебательных состояний эхинохрома приведены в табл. 1-3. Поскольку экспериментальные данные из работы [1] носят качественный характер, то указанная интерпретация была осуществлена путем сопоставления расчетных данных по колебательным состояниям спиназарина, этилспиназарина, эхинохрома. Структурно-динамическая модель спиназарина предложена в публикации [2]. Достоверность предложенной интерпретации колебательного спектра аргументировалась тем, что неэмпирические квантовые расчеты адиабатического потенциала в рамках метода *DFT/b3LYP* хорошо согласуются с экспериментальными данными по колебательным спектрам родственного по электронной структуре соединения, каковым является нафтазарин [5-8]. Спиназарин рассматривался как ортозамещенный (атомы водорода на гидроксильные группы) нафтазарин. По той же логике, в табл. 1 сопоставлена интерпретация колебательных состояний спиназарина и этилспиназарина (как результат замещения атома водорода на этаноловый фрагмент). Характер поведения частот фундаментальных колебаний углеродного остова соответствует теории молекулярных колебаний в циклических соединениях [9], а для этанолового фрагмента (табл.2) сопоставление с экспериментом подтверждает вывод диссертации [9]. Согласно приведенным расчетным данным идентифицирующим признаком является перераспределение интенсивностей полос колебаний гидроксильных групп (дублет в диапазоне $3400-3330 \text{ см}^{-1}$). Налицо и смещение полос $\sim 50 \text{ см}^{-1}$.

В диапазоне $1700-1200 \text{ см}^{-1}$, куда попадают валентные колебания углеродного остова, валентные колебания связей $C=O$, деформационные колебания связей гидроксильных фрагментов и связей СН, такая идентификация затруднена, поскольку энергетическая щель между полосами сравнима с критерием точности расчетов в задачах идентификации соединений [10]. Кроме того имеет место делокализация колебаний циклического остова и гидроксильных фрагментов, а также валентных колебаний связей $C=O$. При интерпретации последних, в первую очередь, учитывалась интенсивность полос. В ИК спектрах многоатомных молекул, содержащих данный фрагмент, соответствующая полоса, как правило, в числе наибольшей интенсивных. Отметим, что частоты валентных колебаний связи $C=O$ заметно снижено по сравнению с таковыми в циклических соединениях [11].

Интерпретация колебательных состояний эхинохрома представлена в табл.3. Основной идентификационный признак связан с наличием дополнительной гидроксильной группой, которая заместила атом водорода в этилспиназарине. Частота валентного колебания этого фрагмента существенно ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) выше аналогичных колебаний гидроксильных групп этилспиназарина и эхинохрома, не участвующих во внутримолекулярном взаимодействии. Полоса интенсивна в обоих спектрах. Использование остальных полос в задачах идентификации соединений затруднено по причинам, указанным выше для этилспиназарина.

Сопоставление отнесений колебаний этанольного фрагмента в этилспиназарине и эхинохроме указывает на характеристичность колебаний по частоте для деформационных колебаний связей СН. Судить о характеристичности интенсивностей не представляется возможным ввиду делокализации форм колебаний состояний в частотном диапазоне $1500-1380 \text{ см}^{-1}$.

Заключение

На основании проведенных модельных расчетов геометрической и электронной структуры соединений нафтазаринового ряда, анализа характера поведения полос в колебательных спектрах сделан

вывод о достоверности предсказательных расчетов конформационных свойств и колебательных состояний этилспиназарина и эхинохрома. Выделены спектральные идентификационные признаки, по которым можно осуществлять стандартизацию лекарственных препаратов, содержащих указанные соединения.

Литература

1. Якубовская А.Я., Похилло Н.Д., Мищенко Н.П., Ануфриев В.Ф. //Известия АН РФ, сер.хим. 2007. № 4. С.788-791.
2. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е.А., Гордеев И.И.//Прикаспийский журнал: высокие технологии и управление.2009. №3(7). С.48-54.
3. Элькин М. Д., Степанович Е.Ю., Джалмухамбетова Е.А.//Прикаспийский журнал: высокие технологии и управление.2009. №4(8). С.36-43.
4. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. GAUSSIAN 03. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003
5. Stenman F., Rasannen J. // Spectrochim. Acta. 1972.V.29A. pp.405-410.
6. Girlando A., Ragazzon D., Pecule C. // Spectrochim. Acta. 1980. V.36A. pp.1053-1058.
7. Paul S.O.,Schutte C.J.H., Hendra P.J. // Spectrochim. Acta. 1990. V.46A. pp.323-329.
8. Nonella M. // J. Molecular structure. 1996. V.132. pp.7-21.
9. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дис.докт. физ.мат. наук, Саратов, 1983, 336с.
10. Мясоедов Б.Ф. Грибов Л.А., Павлючко А.И. // Журнал структурной химии. 2006. Т.47. №1. С.449-456.
11. Элькин П.М., Эрман М.А., Пулин О.В. //Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73. №4. С.431-436
12. Mikawa Y. , Brasch J.W, Jakobsen R.J. // Spectrochimica Acta. 1971. V.27A. pp.529-539.

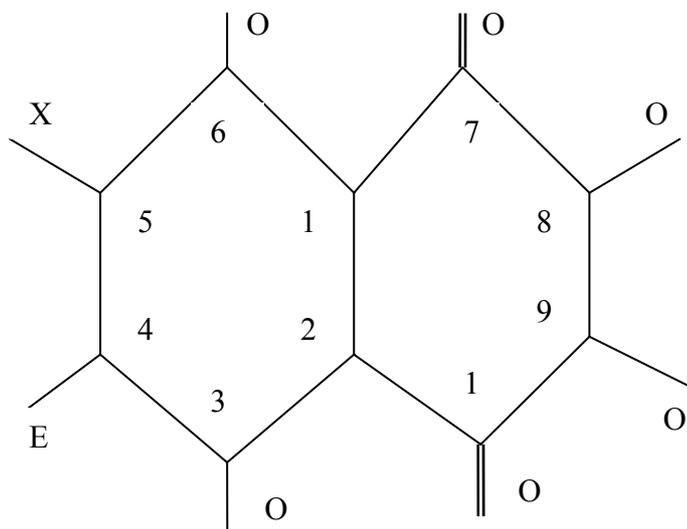


Рис.1. Этилспиназарин (X=H), эхинохром (X=OH)

Таблица 1. Оптимизированные геометрические параметры спиназарина, этилспиназарина и эхинохрома

Связи углы	Спиназарин	Этил-спиназарин	Эхинохром
R(1,2)	1.43	1.43	1.42
R(1,6)	1.40	1.40	1.39
R(1,7)	1.46	1.44	1.4
R(3,4)	1.42	1.44	1.43
R(4,5)	1.37	1.38	1.38
R(7,8)	1.47	1.47	1.46
R(8,9)	1.36	1.36	1.36
A(2,1,6)	120.1	119.3	119.6
A(2,1,7)	119.6	120.0	120.5
A(2,3,4)	119.1	118.9	120.1
A(3,4,5)	120.8	120.0	119.2
A(1,7,8)	119.7	119.4	119.3
A(7,8,9)	120.6	120.9	120.4

Таблица 2. Интерпретация колебательных состояний спиназарина и этилспиназарина. Плоские колебания.

Тип Симв.	Форма Колеб.	Спиназарин				Форма Колеб.	Этилспиназарин			
		ν_r	ν_m	ИК	КР		ν_r	ν_m	ИК	КР
A1	qoh	3657	3477	1.05	224	qoh	3662	3482	108	136
B2	qoh	3655	3475	262	34.9	qoh	3638	3460	148	140
B2	qoh	3394	3235	26.9	58.3	qoh	3347	3190	87.2	64.3
A1	qoh	3391	3232	163	176	qoh	3332	3177	128	163
A1	q	3205	3059	0.85	231	q	3223	3076	1.57	99.0
B2	q	3192	3047	0.93	94.0	β, Q_{co}	1228	1193	200	0.02
A1	Q	1725	1668	148	187	Q, $Q_{c=o}$	1724	1667	122	202
A1	Q, β	1678	1623	1.09	72.9	Q, Q_{co},β	1663	1609	69.9	128
B2	$Q_{c=o}$	1627	1574	637	18.4	$Q_{c=o},\beta$	1623	1571	288	60.8
B2	Q, γ	1621	1569	0.00	32.5	Q, $Q_{c=o}$	1618	1566	413	16.5
A1	$Q_{c=o}$	1603	1552	174	225	Q, β_{oh}	1608	1556	93.6	187
A1	β_{oh}	1494	1447	9.89	79.1	β, β_{oh}	1479	1433	125	265
B2	β, q_{co}	1488	1442	200	0.05	β, β_{oh}	1448	1404	106	55.1
A1	Q, β	1449	1404	32.9	198	β_e, β_{oh}	1444	1400	122	120
B2	β_{oh}, γ	1440	1396	101	75.7	β_{oh}, β_e	1429	1386	44.6	43.2
A1	Q, β_{oh}	1410	1367	0.53	62.9	β_e, β_{oh}	1424	1380	60.8	44.0
B2	β_{oh}	1392	1350	431	17.2	β_{oh}	1395	1352	426	32.8
B2	γ, β_{oh}	1345	1305	37.7	1.64	β_{oh}, β	1356	1315	128	154
A1	β_{oh}	1341	1301	572	73.1	β_{oh}, β	1337	1297	373	12.4
B2	qco	1331	1291	494	7.22	β_{oh}, β_{co}	1325	1286	215	9.18
A1	Qco	1309	1271	29.8	12.2	Qco, β_{oh}	1322	1283	830	18.0
A1	β_{oh}, Q	1241	1205	519	44.1	β_{oh}	1261	1224	765	124
B2	Q, β	1234	1198	126	7.56	β, β_{oh}	1217	1181	54.3	13.1
A1	β_{ch}	1184	1150	127	4.35	$\beta_{c=o}$	1129	1097	30.8	10.1
A1	β_{ch}	1109	1078	38.8	12.6	β_{oh}	1070	1040	34.9	19.2
B2	Q, γ	1073	1044	16.6	23.4	Q, γ, q_{co}	998	971	64.9	7.64
B2	Q, γ	986	960	44.5	1.39	$\beta_{c=o}$	869	846	0.96	11.0
A1	Q	911	887	13.2	44.6	$\beta_{c=o}$	823	802	28.2	5.96
B2	β_{co}	851	829	3.14	0.08	γ, β_{co}	709	691	13.7	2.06
B2	γ	723	706	26.7	4.04	γ	644	628	15.6	14.3
B2	γ	625	610	12.9	0.00	γ	579	565	1.59	18.9
A1	Q	562	549	0.44	46.1	γ	546	533	0.82	18.7
B2	$\beta_{c=o}$	515	503	2.74	2.59	γ	485	474	1.44	12.5
A1	γ	466	455	17.1	19.5	γ	458	447	26.3	5.33
A1	γ, β_{co}	444	434	6.84	6.66	$\beta_{c=o}$	435	425	35.5	4.00
A1	β_{co}	433	424	34.6	2.41	γ	405	396	2.72	1.79
B2	γ	401	392	4.50	2.61	β_{co}	356	348	4.62	5.24
A1	β_{co}	338	331	2.18	0.22	β_{co}	338	331	4.88	0.15
B2	γ	332	325	2.92	0.04	β_{co}	297	291	22.7	0.03
A1	γ, β_{ch}	294	288	18.0	0.81	γ	270	265	0.11	8.88
B2	γ, β_{co}	241	236	8.40	1.73	γ	238	233	7.90	1.73
A2	ρ_{ch}	983	957	0.00	0.13	ρ_{ch}	858	835	10.8	0.24
B1	ρ_{ch}	854	832	16.9	0.12	ρ_{oh}	796	776	150	0.53
B1	ρ_{oh}	782	762	228	0.13	ρ_{oh}	780	761	61.8	1.17
A2	ρ_{oh}	776	757	0.00	1.58	$\rho_{c=o}, \chi$	748	729	0.38	0.15
B1	$\rho_{c=o}$	728	710	1.12	0.01	$\rho_{c=o}, \chi$	708	691	4.73	0.37
A2	ρ_{co}, x	670	653	0.00	0.63	$\rho_{c=o}, \chi$	641	625	8.59	1.05
B1	ρ_{oh}	591	577	160	1.92	ρ_{oh}	602	587	56.2	0.86
A2	$\rho_{c=o}, x$	589	575	0.00	0.02	ρ_{oh}, ρ_{co}	585	571	101	0.91
B1	ρ_{co}	564	550	53.4	0.02	ρ_{oh}, ρ_{co}	562	549	0.33	0.99
A2	ρ_{oh}	562	548	0.00	1.93	ρ_{oh}, ρ_{co}	556	543	31.1	2.17
A2	ρ_{co}	546	534	0.00	1.87	ρ_{co}, ρ_{co}	472	461	0.18	0.74

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в $\text{Км}^2/\text{Моль}$, в спектрах КР $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Таблица 3. Интерпретация колебаний этилового фрагмента в этилспиназарине и эхинохроме

Тип Сим	Форма Колеб.	Этанол вэкс.[12]	Этилспиназарин				Эхинохром			
			ν_T	ν_M	ИК	КР	ν_T	ν_M	ИК	КР
A''	ρ_{CH}	2975	3120	2980	21.7	46.4	3118	2978	25.8	33.9
A'	ρ_{CH}	2950	3110	2971	18.2	103	3104	2966	23.9	96.8
A''	ρ_{CH}	2920	3054	2919	19.2	56.3	3085	2947	6.04	53.9
A'	ρ_{CH}		3042	2908	17.9	215	3038	2904	21.1	218
A'	ρ_{CH}	2880	3013	2880	22.3	119	3025	2892	31.0	75.5
A'	β_{CH}	1480	1524	1476	94.6	44.5	1523	1475	0.97	10.6
A'	β_{CH}	1474	1511	1464	227	33.2	1507	1460	231	56.8
A'	β_{CH}	1450	1501	1454	14.9	14.1	1488	1441	169	400
A''	β_{CH}	1422	1485	1439	8.44	11.3	1482	1436	2.92	9.35
A'	β_{CH}	1381	1404	1361	64.2	40.5	1426	1382	9.28	54.9
A''	β_{CH}	1273	1307	1268	1.16	8.45	1302	1263	46.2	23.3
A''	β_{CH}	1149	1176	1143	4.11	0.99	1172	1139	14.9	11.7
A'	β_{CH}	1099	1139	1107	3.71	27.7	1131	1099	13.8	18.3
A'	Q_{CC}, Q_{CO}	1050	1033	1005	85.8	6.90	1026	998	104	8.84
A'	β_{CH}, Q_{CO}	880	917	893	38.5	4.71	891	868	58.6	13.6
A''	β_{CH}, ρ_{CH}	802	831	809	6.99	0.90	824	803	2.48	1.16
A'	β_{OCC}, γ	-	336	328	1.73	2.51	317	310	5.20	5.40
A''	xx,x	-	259	253	0.73	0.32	266	261	1.44	3.08
A''	x	-	246	241	0.01	0.18	241	236	1.73	1.67
A'	β_{COC}, β_{CO}	-	112	110	0.54	0.61	192	188	3.08	2.24
A''	xx _{OC} ,x	-	110	108	1.07	0.02	42	41	0.19	0.78

Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в колебательных спектрах карбоновых кислот

О.Н. Гречухина, Т.А. Шальнова, М.Д. Элькин

Исследованы возможности компьютерной технологии «Gaussian» для моделирования параметров адиабатического потенциала в димерах ряда карбоновых кислот в ангармоническом приближении.

Введение

Моделирование параметров адиабатического потенциала для соединений, содержащих карбоксильный (X-COOH) фрагмент, производилось неоднократно. Указанные соединения могут существовать в виде различных конформеров и ротамеров для разных фазовых состояний и за счет водородных связей легко образуют димеры [1-3].

В большинстве исследований оценка гармонических силовых постоянных молекул осуществлялась различными схемами решения обратных колебательных задач [2]. Надежность полученных результатов не раз подвергалась сомнению при появлении дополнительных экспериментальных данных по колебательным спектрам изотопозамещенных аналогов [2].

Ангармонизм колебаний при таком подходе сводился к учету резонансов Ферми. Полуэмпирические квантовые методы оценки параметров адиабатического потенциала не решали задачи из-за их низкой предсказательной точности.

Попытки привлечь неэмпирические квантовые методы для анализа формы адиабатического потенциала карбоновых кислот начались с появлением соответствующих программных продуктов, к числу которых относится и технология «Gaussian». Первые версии этой технологии позволяли оценить лишь гармоническую часть адиабатического потенциала. Корректировка расчетных данных гармонического приближения с помощью операции масштабирования [4,5] для достижения согласия с экспериментом привела к проблеме: является ли операция масштабирования методом учета ангармоничности колебаний или это полуэмпирический учет точности квантовых расчетов. Решить эту проблему можно, если осуществить анализ параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении. Такая возможность появилась сравнительно недавно [6].

Цель данной работы в оценке предсказательных возможностей технологии “Gaussian” при расчете гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала, использования экспериментальных данных колебательной спектроскопии для идентификации соединений данного класса.

Таблица 4. Интерпретация колебательных состояний эхинохрома

Форма колеб	ν_r	ν_m	ИК	КР	Форма колеб	ν_r	ν_m	ИК	КР
q _{OH}	3750	3562	141	90.2	$\beta_{c=O}, \beta_{CO}$	845	824	46.2	0.06
q _{OH}	3670	3489	106	145	β_e	824	803	2.48	1.16
q _{OH}	3641	3462	139	129	ρ_{CO}, β_{CO}	800	780	15.3	9.06
q _{OH}	3371	3214	108	125	ρ_{OH}	785	765	190	0.02
q _{OH}	3314	3160	145	141	ρ_{OH}	780	760	1.93	1.81
q	3118	2978	25.8	33	ρ_{OH}, γ	756	737	18.2	1.28
q	3104	2966	23.9	96.8	$\rho_{C=O}$	741	722	3.11	1.50
q	3085	2947	6.04	53.9	ρ_{CO}	704	687	3.36	9.48
q	3038	2904	21.1	218	ρ_{CO}	676	660	2.37	0.92
q	3025	2892	31.0	75.5	$\rho_{CO}, \rho_{C=O}$	619	605	7.23	2.63
Q, β_{OH}	1724	1667	127	173	ρ_{OH}, x	594	579	6.76	11.4
Q _{C=O} , Q	1663	1609	55.1	117	ρ_{CO}, ρ_{OH}, x	589	575	109	2.40
Q, β_{OH}	1630	1578	226	120	γ, β_{CO}	563	550	2.87	1.22
Q _{C=O}}	1622	1569	143	97.2	$\rho_{C=O}, \rho_{CO}$	561	548	1.68	6.32
Q	1609	1557	204	187	ρ_{OH}	555	542	68.1	1.90
β_e, β_{OH}, Q	1523	1475	0.97	10.6	ρ_{OH}	542	529	1.27	39.4
β_e	1507	1460	231	56.8	ρ_{CO}	505	494	2.31	5.64
β_{OH}, β_e	1503	1456	2.89	9.45	ρ_{OH}	484	473	114	1.51
β_e	1488	1441	169	400	γ	468	458	22.1	11.6
β_e	1482	1436	2.92	9.35	ρ_{OH}	447	437	6.37	4.51
$\beta_e, \gamma, \beta_{OH}$	1466	1421	305	28.0	$\beta_{C=O}$	434	424	36.1	3.45
β_e, β_{OH}	1432	1388	73.4	66.5	$\beta_{C=O}, \gamma$	389	381	1.45	3.19
β_e	1426	1382	9.28	54.9	ρ_{CC}, ρ_{CO}	382	373	3.32	3.28
β_e, β_{OH}	1421	1377	24.6	57.4	β_{CO}	355	347	9.77	0.30
β_e, β_{OH}	1405	1362	0.52	5.83	β_{CO}	346	339	0.08	2.51
β_{OH}	1387	1345	496	3.82	γ, β_{OCC}	317	310	5.20	5.40
β_{OH}	1378	1337	209	20.5	ρ_{CO}	312	306	3.27	0.88
β_{OH}	1347	1307	345	63.5	ρ_{CO}	298	291	5.35	0.85
q _{CO}, γ}	1331	1291	410	24.7	β_{CO}	293	287	14.2	0.30
β_{OH}	1325	1285	620	21.6	ρ_{CC}, x	280	274	0.40	0.22
β_e	1302	1263	46.2	23.3	β_{OCC}	266	261	1.44	3.08
β_{OH}	1292	1254	718	38.7	xx	241	236	1.73	1.67
β_{OH}, Q	1260	1223	426	107	xx, β_{COC}	221	216	8.1	2.20
Q _{CO}}	1203	1168	7.04	16.6	x, β_{COC}	192	188	3.08	2.24
Q _{CO}}	1192	1157	44.6	18.7	ρ_{CC}, x	160	157	0.44	0.08
β_e	1172	1139	14.9	11.7	x	150	147	0.36	0.41
β_e	1131	1099	13.8	18.3	x	126	123	0.03	0.14
Q _{CO}}	1092	1061	8.58	39.5	x	104	102	0.16	0.25
γ, β_{OH}	1056	1027	34.1	16.8	x	78	76	0.29	0.81
Q _{CC}, Q_{CO}}}	1026	998	104	8.84	xx, x	59	57	1.06	1.29
q _{CO}}	1005	977	143	0.16	xx	42	41	0.19	0.78
Q _{CO}}	891	868	58.6	13.6	xx	30	30	3.28	2.62

Численный эксперимент касался ротамеров гликоликовой кислоты (CH₂OHCOOH), конформеров уксусной кислоты (CH₃COOH), изотопозамещенных муравьиной кислоты (HCOOH), бензойной (C₆H₅COOH) и дикарбоксильной (CH₂(COOH)₂) кислот. Эксперимент по колебательным спектрам указанных соединений представлен в работах [7-12’]

Моделирование геометрической структуры и колебательного спектра мономеров и димеров карбоновых кислот осуществлялся в рамках неэмпирического метода функционала плотности DFT B3LYP с использованием 12-ти базисных наборов: от 6-31G**(**) до 6-311++G**(**) [6].

Анализ моделей

Модельный гамильтониан, выбранный для решения ангармонической колебательной задачи во втором порядке теории возмущения, имеет следующий вид [4]

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left\{ P_s^2 + (\omega_s \tilde{Q}^s)^2 \right\} + \left[P_s G_r^{ss'} \tilde{Q}^r P_s' + F_{sr} \tilde{Q}^s \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t \right] + \left[P_s G_{rt}^{ss'} \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t P_s' + F_{srN} \tilde{Q}^s \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t \tilde{Q}^v \right], \quad (1)$$

Решение уравнения (1) дает известное выражение для колебательных уровней энергии:

$$E^{(v)} = \omega_s (v_s + g_s / 2) + \chi_{sr} (v_s + 1/2)(v_r + 1/2)(1 + 1/2 \delta_{sr}) \quad (2)$$

где ω_s (см^{-1}) – частоты гармонических колебаний, χ_{sr} (см^{-1}), – поправки ангармонического приближения, v_s – квантовые числа колебательного состояния. Везде предполагается суммирование по индексам s, r, t, v.

Предварительный этап исследования – теоретический анализ колебательных состояний мономеров карбоновых кислот. В большинстве случаев интерпретация фундаментальных состояний, предложенная в экспериментальных работах [1-3,7-12] подтвердилась неэмпирическими квантовыми расчетами. Исключение составляет частота деформационного колебания в области $\sim 400 - 600 \text{ см}^{-1}$ для мономера уксусной кислоты. Согласно квантовым расчетам это полоса $\sim 418 \text{ см}^{-1}$, что совпадает с предложенной в работе [4].

Для дикарбоксильной кислоты исследование проведено как для плоских конформеров типа симметрии C_{2v} , так и для конформеров, полученных поворотом плоскости карбоксильной группы относительно мостика ССС на углы $\pi/2$. Поскольку в нашем распоряжении нет экспериментальных данных по геометрии мономера дикарбоксильной кислоты, то ориентиром служили расчетные и экспериментальные данные для муравьиной и уксусной кислоты.

Для гликоликовой кислоты возможны восемь различных ротамеров (моделей) [10], отличающихся друг от друга взаимным положением фрагмента CH_2OH относительно карбоксильной группы. Для половины из них квантовые методы не воспроизводят частоту крутильного колебания указанных двух фрагментов относительно связи СС. Тем не менее, на поведении полос, идентифицирующих наличие димеров гликоликовой кислоты этот факт сказывается незначительно.

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 $52.4-52.6^\circ$.

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 $1.67-1.69 \text{ \AA}$, что совпадает с экспериментальной оценкой, данной в работе [5], углы, образованные ими $\text{С=O} \dots \text{Н}$ и $\text{ОН} \dots \text{О}$ в диапазоне $124.7-125.6^\circ, 179.7-180^\circ$.

Сравнение колебательных состояний для карбоксильного фрагмента, приведенных в таблице 2 показывает, что только для валентных колебаний связей ОН ($q_{\text{ОН}}$) и С=O ($Q_{\text{С=O}}$) и неплоского деформационного колебания связи ОН ($\rho_{\text{ОН}}$) имеет место характеристичность колебаний по частоте форме и интенсивности. Именно эти интенсивные в ИК спектрах колебания следует учитывать при идентификации карбоксильной группы в мономерах карбоновых кислот. Остальные колебания карбоксильного фрагмента можно использовать для идентификации всего соединения, содержащего этот фрагмент.

Интересным представляется поведение дублетов в дикарбоксильной кислоте. В высокочастотной области ($>1350 \text{ см}^{-1}$) их различие не превышает 20 см^{-1} . В низкочастотной области доходит до 100 см^{-1} .

Анализ резонансных эффектов в мономерах карбоновых кислот показывает, что их влияние на смещение колебательных полос полностью перекрывается вторым порядком теории возмущения.

Операцию масштабирования следует рассматривать как качественный учет влияния ангармонизма колебаний.

При анализе колебательных состояний димеров карбоновых кислот возникает проблема учета ангармонических резонансов, которых, в отличие от мономеров, на порядок больше. Более того, энергетическая щель между фундаментальным тоном и обертонами может составлять всего лишь несколько обратных сантиметров, что приводит к расхождению таких квазивырожденных уровней на величину $\sim 200 \text{ см}^{-1}$. В этом случае при сравнении с экспериментом требуется детальное рассмотрение возможных ангармонических резонансов, поскольку заложенный в программном продукте «Gaussian» алгоритм рассматривает после снятия вырождения в качестве фундаментального состояния низкую частоту дублета. Высокая частота приписывается обертону. Именно эту частоту экспериментаторы интерпретируют как фундаментальное колебание связи ОН, участвующей в образовании водородных связей в димерах карбоновых кислот.

Названная проблема тесно связана с выбором базиса расчета, поскольку для одних базисов имеет место квазивырождение основного тона с обертоном, для других резонансному взаимодействию подвержены два близких фундаментальных колебания. В димерах карбоновых кислот такая ситуация касается именно двух валентных колебаний связей ОН. Одно из них принадлежит типу симметрии A_g , другое типу симметрии B_u . Согласно правилу альтернативного запрета [2], первое колебание активно в спектрах комбинационного рассеяния, второе проявляется в инфракрасных спектрах. Оба колебания имеют сильную интенсивность, что характерно для межмолекулярного взаимодействия типа водородной связи в димерах.

Проиллюстрируем сказанное на примере димера муравьиной кислоты. В таблице 3 приведены значения рассчитанных в гармоническом приближении частоты фундаментальных колебаний, задействованные в резонансе Ферми. В последних двух колонках результат снятия квазивырождения обертона и составного тона за счет соответствующей кубической силовой постоянной.

Как видно из этой таблицы, наилучшими предсказательными способностями обладают последние два базиса, поскольку эксперимент дает для частоты колебания связи ОН в димере муравьиной кислоты значение 3110 см^{-1} .

Подобная ситуация имеет место и для колебаний связей ОН в других димерах карбоновых кислот. Для уксусной кислоты авторы работы [8] дают диапазон $3140\text{-}3193 \text{ см}^{-1}$, для димера дикарбоксильной кислоты эксперимент [9], выполненный для кристаллического состояния вещества, оценивает данное колебание $\sim 2990 \text{ см}^{-1}$.

При образовании димеров карбоновых кислот специфически ведут себя частоты неплоских колебаний связей ОН карбоксильной группы. Они возрастают на $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Их интенсивность в спектрах ИК резко возрастает по сравнению с мономерами.

Характеристическими следует считать полосы, интерпретируемые как колебания связей $C=O$, хотя в димерах эти частоты почти на 100 см^{-1} меньше, чем в мономерах.

Для остальных колебаний сдвиг частот карбоксильного фрагмента при переходе от мономера к димеру (дублеты отсутствуют согласно правилам отбора) не превышает $\sim 70 \text{ см}^{-1}$. Использовать такой сдвиг для идентификации соединения из группы карбоновых кислот, на наш взгляд, затруднительно

Выводы

Предсказательные возможности компьютерной технологии «Gaussian» позволяют осуществить надежную интерпретацию колебательных состояний мономеров и димеров карбоновых кислот, оценить геометрическую структуру соединений и систему гармонических силовых постоянных. Численный эксперимент следует осуществлять в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний с учетом ангармонических резонансных эффектов. Особенно это касается димеров. Операция масштабирования позволяет лишь качественно оценить влияние ангармоничности.

Литература

1. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макапенко С.П., Гаврилко Т.А. Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. Киев: Наукова Думка, 1989, 159 с.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 550 с.
3. Berney C.V., Redington R.I., Lin K.C. //Journal of Chemical Physics. 1970. V.53. N 5. pp.1713-1721.
4. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах: дисс. канд. физ.-мат. наук / Саратов, 2005
5. Джалмухамбетова Е.А., Коломин В.И., Элькин М.Д. //Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2006. №5(18). С.107-117.
6. Frisch M.J. Gaussian 03. Revision B.03. /M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. 2003. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
7. Tarakeshwar P., Manogaran S. // Journal of Molecular Structure. 1996. V.362. pp.77-99.

8. Fukushima K., Zwolinski B.J. // Journal of Chemical Physics. 1969. V.50. № 2. pp.737-749.
9. Bougeard D., Villepin J., Novak A. // Spectrochim. Acta. 1988. V.44A. №12. pp.1281-1286.
10. Hollenstein H., Schar R.W., Schwizgebel N. // Spectrochimica Acta. 1983. V.29A. N3. pp. 193-213.
11. Kim Y., Machida K. // Spectrochimica Acta. 1986. V.42A. N8. pp. 881-889.
12. Reva I.D., Stepanian S.G. // Journal of Molecular Structure. 1995. V.349. pp.337-340.

Таблица 1. Геометрические параметры карбоксильной группы (Y=COOH)

Параметры	H-Y	H3-Y	C6H5-Y	H2CY2	H2COH-Y
R _{CX}	1.10	1.51	1.49	1.52	1.52
R _{C=O}	1.20	1.36	1.21	1.20	1.21
R _{CO}	1.34	1.21	1.36	1.36	1.37
R _{OH}	0.97	0.98	0.97	0.98	0.97
∠ _{HCO}	109.2	111.7	112.98	108.7	109.6
∠ _{OCO}	125.3	122.5	121.66	122.9	123.6
∠ _{COH}	108.6	107.6	105.49	105.8	107

Примечание. Длины связей в Å, углы в °.

Таблица 2. Интерпретация колебаний карбоксильной группы

Форма Колеб.	v _{exp}	v _h	v _{anh}	ИК	КР	v _{exp}	v _h	v _{anh}	ИК	КР
	Муравьиная кислота					Уксусная кислота				
ν _{OH}	3570 с.	3736	3536	62.2	76.3	3583 ср	3759	3561	62.8	95.8
ν _{C=O}	1770 с.	1817	1783	399	10.8	1788 с.	1818	1785	366	10.2
β _{COH}	1383	1419	1376	1414	4.40	1382 ср.	1407	1372	46.7	0.49
ν _{CO}	1229 с.	1294	1227	9.1	1.21	1264 ср	1357	1262	24.5	3.62
β _{COH}	1105 с.	1127	1102	277	2.35	1182 с.	1205	1159	228	2.48
γ _{OCO}	625 с.	630	623	44.2	3.82	581 ср	586	577	37.8	2.42
ρ _{OH}	638 с	679	636	160	0.69	642 с	662	644	99.7	0.25
Бензойная кислота					Гликоликовая кислота					
ν _{OH}	3570 ср	3771	3573	87.88	137	3576 с	3767	3569	75.6	98.5
ν _{C=O}	1775 ос	1785	1751	326.7	55.6	1773 с	1850	1813	330	13.5
β _{COH}	1325 с	1363	1316	107.8	10.3	1332 ср	1315	1306	11.6	2.51
ν _{CO}	1190 ос	1211	1186	84.80	14.3	1143 с	1147	1115	108	4.81
β _{COH}	1090 с	1114	1088	41.79	1.00	1090 с	1097	1061	373	1.24
γ _{OCO}	630 с	640	634	49.15	0.36	467 сл	472	465	7.86	1.75
ρ _{OH}	560 с	576	564	64.29	2.51	620 с.	638	613	109	0.12
Дикарбоксильная кислота*										
ν _{OH}	-	3761	3573	64.92	136.9	-	3760	3572	97.5	87.7
ν _{C=O}	1735	1853	1790	44.2	20.1	1703	1832	1769	771	0.95
β _{HOС}	-	1379	1337	76.2	1.47	-	1358	1317	48.9	0.73
β _{HOС}	1216	1252	1216	66.8	13.7	1173	1181	1147	267	1.74
ν _{OC}	-	1145	1113	188	1.69	906	897	874	13.4	3.22
ρ _{OH}	665	683	666	105	0.13	655	639	624	154.1	6.04
γ _{OCO}	592	612	598	92.6	3.97	-	511	499	1.15	3.43

Примечание. Интенсивность в спектрах ИК в Км/Моль, в спектрах КР Å⁴/ а.е.м.

* Эксперимент для твердого состояния вещества, расчетные данные для свободной молекулы.

DFT анализ колебательных состояний фталимида и изатина

П.М. Элькин, А.П. Смирнов, И.И. Гордеев

В приближении функционала плотности DFT/B3LYP проведен теоретический анализ колебательных спектров фталимида и изатина в ангармоническом приближении. Оценено влияние межмолекулярного взаимодействия в димерах соединений.

Введение

В данной работе предложенная методика [1] теоретического анализа колебательных состояний сложных молекулярных систем в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний использована для оценки межмолекулярного взаимодействия в димерах фталимида и изатина (Рис.1).

Экспериментальные данные по колебательным спектрам исследуемых соединений в периодической литературе представлялись неоднократно. Сошлемся на те публикации, которые наглядно демонстрируют проявление межмолекулярного взаимодействия [2-4].

В первых двух работах эксперимент осуществлен для паров и растворов фталимида и касался поведения полос поглощения, интерпретированных как валентные колебания связей NH и CO, в последней – для кристаллического состояния фталимида и изатина в спектрах ИК и КР в области 4000 – 200см⁻¹, где наличие межмолекулярного взаимодействие типа водородной связи между атомами кислорода и водорода пятичленного фрагмента считалось установленным фактом.

Теоретическая интерпретация спектра фундаментальных состояний мономеров фталимида и изатина предпринята в работе [4]. Она на сопоставлении с отнесением колебаний для ортозамещенных бензола, ангидридов и имидов.

Теоретическая интерпретация колебательных спектров фталимида и изатина, основанная на привлечении неэмпирических расчетов параметров адиабатического потенциала, осуществлялась неоднократно, но в рамках гармонического приближения теории молекулярных колебаний. Достаточно сослаться на недавние публикации [5 - 8].

Учитывая, что смещение спектральных полос за счет ангармонизма колебаний и наличия межмолекулярного взаимодействия могут иметь одинаковый порядок величины [1], следует, для достоверности, осуществлять неэмпирические квантовые расчеты параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний, предполагая возможность наличия резонансного взаимодействия между основными и обертовыми колебательными состояниями [9].

Таблица 3. Интерпретация колебаний связей ОН в димере муравьиной кислоты

Базис	ν_i	ν_j	ν_k	F_{ijk}	ν_1	ν_2
6-31G+d	3246	1459	1785	-33,3	2960	3157
6-31G++(d)	3243	1461	1785	-33,8	2957	3158
6-31G (d,p)	3013	1283	1727	-50,7	2599	2938
	3013	1501	1501	-218,1	2599	2901
6-31G+(d,p)	3176	1404	1778	-34,6	2855	3115
	3054	1269	1778	-22,3	2666	2975
6-31G++(d,p)	3212	1405	1778	-35,0	2857	3115
6-311G(d)	3212	1474	1735	-84,6	2895	3118
	3212	1406	1797	-37,2	2895	3133
6-311G(d,p)	3128	1406	1719	-60,6	2778	3055
	3239	175	3056	-28,2	2931	3049
6-311C+(d,p)	3165	1459	1707	-89,0	2839	3077
	3261	199	3068	-22,3	2968	3073
	3165	1391	1774	-37,7	2839	3096
6_311++_(d,p)	3165	1460	1707	-89,3	2839	3076
	3261	199	3068	-22,3	2968	3074
	3165	1391	1774	-37,8	2839	3096

Примечание. Размерность частот колебаний ν_i и кубических силовых постоянных F_{ijk} в см⁻¹. ν_i , ν_j + ν_k – частоты основной и составной взаимодействующих мод; ν_1 и ν_2 моды после снятия квазивырождения.

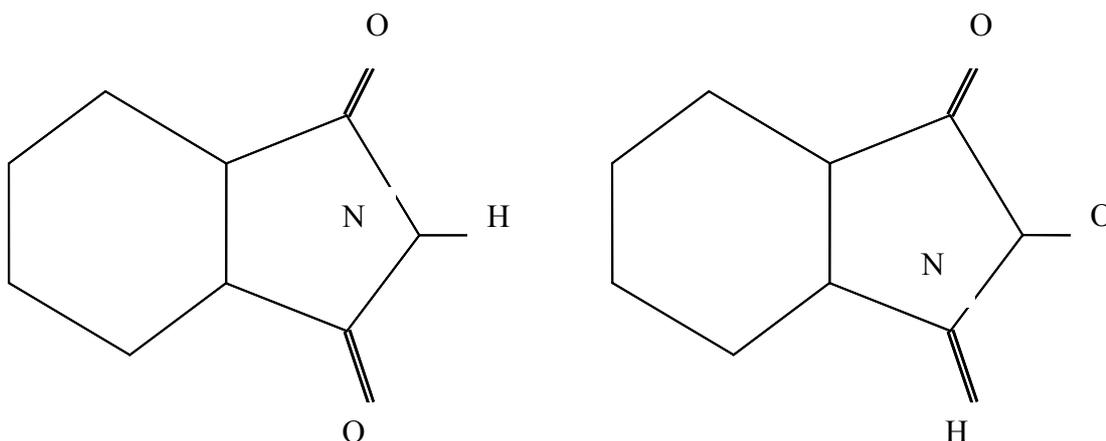


Рис. 1. Фталимид и Исатин

Анализ колебательных состояний

Расчеты параметров адиабатического потенциала мономеров и димеров фталимида и исатина осуществлялся в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [10] для 12-ти базисных наборов: от 6-31G(d) до 6-311++G(d,p) [11], учитывающие диффузионные и поляризационные эффекты атомных орбиталей. Влияние базиса на соответствующие геометрические параметры мономеров отражается в третьем знаке мантиссы для валентных связей и во втором для углов.

Для шестичленного цикла мономера фталимида длины валентных связей находятся в диапазоне $R_{CC} = 1.38-1.40 \text{ \AA}$, для валентных углов $A_{CCC} = 117.4-121.5^\circ$, $A_{CCH} = 119.3-121.7^\circ$. Для пятичленного цикла: $R_{CC} = 1.50 \text{ \AA}$, $R_{CN} = 1.40 \text{ \AA}$, $R_{CO} = 1.21 \text{ \AA}$, $A_{CCC} = 108.2^\circ$, $A_{CCN} = 104.6^\circ$, $A_{CNC} = 113.4^\circ$.

Для шестичленного цикла мономера исатина: $R_{CC} = 1.39-1.41 \text{ \AA}$, $A_{CCC} = 117.5-120.8^\circ$, $A_{CCH} = 118.7-121.6^\circ$. Для пятичленного цикла: $R_{CC} = 1.47 \text{ \AA}$ и 1.57 \AA , $R_{CN} = 1.39-1.40 \text{ \AA}$, $R_{CO} = 1.20-1.21 \text{ \AA}$, $A_{CCC} = 104.9-110.2^\circ$, $A_{CCN} = 104.8^\circ$, $A_{CNC} = 112.2^\circ$.

Образование димеров приводит к изменению длин валентных связей и валентных углов, не примыкающих к водородным связям, на величины не более 0.01 \AA и 0.4° соответственно. Для прилежащих валентных углов пятичленного цикла изменение достигает 1.4° . Длины водородных связей $R_{O...H}$ в фталимиде и исатине равны 1.92 \AA и 1.88 \AA соответственно. Значения валентных углов: $A_{CO...H} = 123.7-127.5^\circ$, $A_{NH...O} = 163.9-167.1^\circ$ для фталимида, $A_{CO...H} = 119.6-122.9^\circ$, $A_{NH...O} = 166.8-169.8^\circ$ для исатина определяются выбранным базисом расчета.

Необходимость неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала иллюстрирует предложенные в работах [4,12,13] отнесения фундаментальных частот колебаний кристаллического фталимида (Табл.1). Указанные отнесения приписаны свободной молекуле, тогда как в кристаллическом состоянии имеет место межмолекулярное взаимодействие типа водородной связи между атомами кислорода и водорода пятичленного цикла. Теоретический анализ колебательных спектров фталимида, проведенный в работе [13] с целью подтверждения предложенной интерпретации дает отклонение от эксперимента $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, что ставит под сомнение, как саму интерпретацию колебаний, так и оценку гармонического силового поля.

Наличие атомов водорода делает необходимым решение задачи о молекулярных колебаниях в ангармоническом приближении, что позволяет интерпретировать деформационные колебания связей СН в диапазоне $1000-1600 \text{ см}^{-1}$, куда могут попасть валентные колебания шестичленного и пятичленного кольца [14].

Результаты квантового анализа колебательных состояний мономеров фталимида и исатина в различных атомных базисах представлены в табл.2, 3 работы [15]

Для фталимида, в соответствии с правилами отбора, неплоские колебания типа симметрии A_2 не проявляются в ИК и КР спектрах. Экспериментальные данные, приведенные в табл.2 относятся к кристаллическому состоянию вещества, где имеет место димеризация. Ее влияние на силовое поле мономера носит локальный характер, что отражается в хорошем согласии эксперимента с расчетом в ангармоническом приближении для колебаний, относящихся к шестичленному фрагменту.

Согласно модельным расчетам, частота валентного колебания связи NH в мономере меняется в диапазоне $3470-3487 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментом [3]: для паров фталимида – 3470 см^{-1} ,

в растворе CCl_4 – 3449 см^{-1} . Полосы 1783 см^{-1} и 1745 см^{-1} в работе [3] интерпретируются как валентные колебания связей $\text{C}=\text{O}$.

Согласно квантовым расчетам для фталимида, имеет место порядка 30-ти резонансных взаимодействий типа Ферми между фундаментальными и обертовыми состояниями при значении, по умолчанию [11], энергетической щели равной 10 см^{-1} . Однако смещение резонирующих колебательных состояний не выходит за границы, полученными во втором порядке адиабатической теории возмущения [16].

$$\Delta E = \chi_{sr} (n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + \delta_{sr}/2) \quad (1)$$

Здесь χ_{sr} – ангармонические постоянные, n_s – колебательные квантовые числа.

Выбор базиса для квантового расчета в рамках используемого метода функционала плотности существенного влияния на значения вычисленных молекулярных параметров для мономера фталимида не имеет.

Моделирование колебательных состояний димера фталимида подтверждает, что образуются две водородные связи между атомами водорода и азота мономеров. При этом в исходной геометрии длина связи $\text{H}---\text{O}$ полагалась равной 1.9 \AA , а угол $\text{NH}---\text{O} \sim 178^\circ$. Оптимизация геометрии димера фталимида приводит к значениям геометрических параметров, указанным выше, указывает на образование двух водородных связей, принадлежность соединения к симметрии C_{2h} , а наличие центра симметрии к правилу альтернативного запрета. В таблице 4 мы ограничились лишь теми состояниями, которые интерпретированы как валентные и деформационные колебания связей $\text{C}=\text{O}$ и NH , участвующие в образовании водородных связей.

Образование димера фталимида приводит к понижению частоты валентного колебания связи NH на величину $\sim 270 \text{ см}^{-1}$. При этом резко возрастают частоты неплоских деформационных колебаний этой связи. Частоты валентных и деформационных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ изменяются незначительно по сравнению с мономером и легко интерпретируются.

Для остальных колебаний образование димера сказывается несущественно. Исключение составляет частота плоского кольцевого колебания пятичленного фрагмента типа симметрии B_2 ($\sim 1360 \text{ см}^{-1}$). В эксперименте [1,12,13] такая полоса обнаружена всеми исследователями. В мономере [15] это колебание, на основании квантового расчета, отнесено к сильной по интенсивности полосе $\sim 1310 \text{ см}^{-1}$.

Предлагаемая интерпретация спектра фундаментальных колебаний мономера исатина представлена в табл.3 работы [15]. Понижение симметрии приводит к смешиванию форм колебаний, однако отличие частот колебаний шестичленного фрагмента исатина от фталимида не позволяет идентифицировать соединения. Для пятичленного цикла такая идентификация имеет место для полос, соответствующих колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ и CN . Это касается как самих частот фундаментальных колебаний мономеров фталимида и исатина, так и интенсивностей полос в ИК и КР спектрах. Для этого следует учесть корреляцию симметрии колебаний ($\text{A}' \Rightarrow \text{A1} + \text{B2}$; $\text{A}'' \Rightarrow \text{A2} + \text{B1}$) и правила отбора [16].

Сравнение расчетных и экспериментальных полос в колебательных спектрах димеров исатина и фталимида, интерпретированных как проявление колебаний связей NH и CO , участвующих в образовании водородных связей, приведено в табл.2. Имеет место различие в частоте интенсивного деформационного колебания связи CN ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$). По остальным колебаниям идентификация соединений затруднена.

Выводы

1. Для соединений, содержащих подобные сопряженные циклы, выбор базиса для предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний решающего значения не имеет. Тем не менее рекомендуется базис $6-311 + \text{G}(\text{d}, \text{p})$; $++ \text{G}(\text{d}, \text{p})$.
2. Интерпретация колебательных спектров требует проведения расчета параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении теории колебаний молекул. В основном это касается диапазона выше 900 см^{-1} .
3. В конденсированном состоянии фталимида и исатина предположение о межмолекулярном взаимодействии по типу водородной связи между атомами водорода и кислорода мономеров подтверждается неэмпирическими квантовыми расчетами. Существенно ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) уменьшается частота валентного колебания связи CN . Интенсивность полосы увеличивается на порядок по сравнению с мономером. Резко возрастают частоты неплоских колебаний связей NH в димерах. Смещения полос остальных колебаний при переходе от мономера к димерам одного порядка со смещением, вызванным учетом ангармонизма колебаний.

Таблица 1. Сопоставление отнесенных частот фундаментальных колебаний (в см⁻¹) для мономера фталимида

Тип Сим	V _{эксп}			Тип Сим	V _{эксп}			Тип Сим	V _{эксп}		
	[4]	[12]	[13]		[4]	[12]	[13]		[4]	[12]	[13]
A1	3200	3203	3220	A1	356	354	359	B2	261	259	262
A1	3085	3076	3077	B2	3095	3086	3090	A2	974	-	-
A1	3060	3048	3064	B2	3045	3063	3051	A2	892	-	-
A1	1772	1766	1768	B2	1731	1736	1745	A2	814	-	-
A1	1605	1607	1582	B2	1578	1607	1607	A2	579	-	-
A1	1467	1469	1438	B2	1435	1432	1470	A2	382	454	-
A1	1386	1369	1389	B2	1355	1386	1362	A2	164	157	167
A1	1304	1306	1309	B2	1285	1290	1291	B1	973	920	976
A1	1164	1167	1167	B2	1183	1181	1186	B1	793	803	798
A1	1136	1145	1146	B2	1091	1088	1092	B1	735	718	717
A1	999	1012	1016	B2	1050	1052	1050	B1	715	510	-
A1	744	746	746	B2	816	794	814	B1	665	220	407
A1	646	650	646	B2	715	691	-	B1	407	196	202
A1	547	546	551	B2	532	405	535	B1	200	165	173

Таблица 2. Интерпретация колебаний в димерах фталимида и изатина

Тип Сим	Форма колеб	ν _{exp} [11]	Минимум			Максимум		
			ν _h	ν _m	КР /ИК	ν _h	ν _m	КР /ИК
Димер фталимида								
AG	q _{NH}	3202	3361	3204	1103	3370	3212	1287
AG	q _{CO}	1772	1821	1760	184	1852	1788	274
AG	q _{CO}	1750	1766	1706	147	1795	1735	162
AG	β _{CNH}	1386	1416	1373	84.3	1434	1390	94.5
AG	β _{CO}	356	355	347	7.74	356	348	8.75
AG	β _{CO}	246	259	253	5.39	259	254	6.00
AU	ρ _{NH}	816	812	792	147	845	823	201
AU	ρ _{CO}	795	801	781	13.3	811	790	32.9
AU	ρ _{CO}	715	722	705	117	733	715	146
BG	ρ _{NH}	802	802	782	0.34	812	791	3.15
BG	ρ _{CO}	792	796	776	0.13	807	787	0.61
BG	ρ _{CO}	715	721	703	0.43	733	715	8.64
BU	q _{NH}	3202	3391	3232	2495	3396	3236	2726
BU	q _{CO}	1772	1827	1765	301	1852	1788	375
BU	q _{CO}	1750	1771	1712	1533	1795	1735	1863
BU	β _{CNH}	1386	1410	1367	56.0	1428	1384	75.8
BU	β _{CO}	356	361	353	64.45	364	356	65.64
BU	β _{CO}	256	255	250	0.76	256	256	1.19
Димер изатина								
AG	q _{NH}	3188m	3293	3141	1179	3315	3161	1280
AG	q _{CO}	1744s	1813	1752	133	1836	1774	202
AG	q _{CO}	1723vs	1769	1710	134	1794	1733	158
AG	β _{CNH}	1462s	1457	1412	94,1	1475	1429	123,03
AG	β _{CO}	337	334	326	9,04	335	328	10,60
AG	β _{CO}	272	272	266	2,21	275	269	2,43
AU	ρ _{NH}	815	828	806	36,3	841	820	130
AU	ρ _{CO}	769ms	801	781	43,1	817	796	105
AU	ρ _{CO}	720	728	710	0,01	738	720	2,72
BG	ρ _{NH}	815	823	802	0,33	838	816	0,88
BG	ρ _{CO}	769ms	774	755	0,01	792	772	0,88
BG	ρ _{CO}	720	723	705	0,00	736	717	1,30
BU	q _{NH}	3188m	3337	3181	2323	3351	3194	2642
BU	q _{CO}	1744s	1813	1751	340	1836	1774	499
BU	q _{CO}	1723vs	1796	1735	1108	1818	1756	1226
BU	β _{CNH}	1462s	1448	1403	130	1462	1416	152,8
BU	β _{CO}	337	346	338	29,6	348	340	32,5
BU	β _{CO}	272	271	265	14,8	275	269	15,7

Примечание. Интенсивность полос в спектрах ИК в ед. Км/ Моль, в КР спектрах Å⁴/аем

Литература

1. Элькин П.М., Пулин О.В., Джалмухамбетова Е.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т.75. №1. С.23-27.
2. Залеская Е.А. // Оптика и спектр. 1967. Т.22. №3. С.121-124.
3. Ховратович Н.Н., Борисевич Н.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 1968. Т.8. №3. С.4433-446.
4. Bigotto A., Galasso V. // Spectrochimica Acta. 1979. V.35A. № 8. pp.729-732.
5. Naumov V.P., Anastasova F. // Spectrochimica Acta. 2001.V.57A. № 3. pp.469-481.
6. Krishnakumar V., Balachandran V., Chthambarathame. // Spectrochimica Acta. 2005.V.62A. № 5. pp.918-925.
7. Singh V.B. DFT study on the spectra and structure of isatin and its 5R substituted derivatives. // Abstracts of OSU international symposium of Molecular spectroscopy. 2007. <http://hdl.handle.net/1811/31534/>
8. Safinejad F., Asghari-Khiavi M. // Chemical Physics. 2009. 358(1). pp. 1-6.
9. Элькин П.М., Эрман Е.А., Пулин О.В. // Журнал прикладной спектроскопии. 2009. Т.76. №2. С.170-175.
10. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 14. pp. 3580–3586
11. Frisch M. J. Gaussian 03./ Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B et al. Revision B.3. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003.
12. Hase Yoshuki. // J. Molecular Structure. 1978. V.28. №3. pp.33-42.
13. Bree A., Edelson M. // Spectrochimica Acta. 1981. V.37A. № 4. pp.225-231.
14. Сврдлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. -М.: Наука. 1970. 560 с.
15. Гречухина О.Н., Джалмухамбетова Е.А., Элькин П.М. // Прикаспийский Журнал: управление и высокие технологии. 2009. №3(7). С.51-58.
16. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию колебательных спектров./ -Л., Изд. ЛГУ. 1983. 223 с.

Исследование нормальных колебаний ряда металлозамещенных порфина

К.В. Березин, В.В. Нечаев, В.И. Березин

Методом функционала плотности в приближении B3LYP/6-31G(d) проведен расчет структуры, частот нормальных колебаний молекул порфина, Mg-, Zn-, Ni-порфина и выполнено соотношение их частот. Получены силовые поля в зависимых естественных координатах. Показано, что большинство изменений в колебательных частотах при переходе от порфина к его металлокомплексам коррелируют с изменениями в структуре пиррольных и пирроллиновых колец.

Введение

При исследовании колебательных спектров молекул родственного строения полезно классифицировать колебания менее симметричных членов гомологического ряда в терминах наиболее симметричного представителя. Эта идея широко применялась при интерпретации колебательных спектров замещенных бензола [1], его гетероциклических аналогов [2-4] и сложных соединений, содержащих бензольные циклы [5,6]. Для порфиринов подобная классификация систематически использовалась в серии работ, подробно изложенных в монографии [7].

С развитием квантово-механических методов, основанных на теории функционала плотности, точность предсказаний частот нормальных колебаний резко возрасла. Это позволяет с высокой надежностью сопоставлять нормальные моды порфиринов сложного строения.

Наивысшей группой симметрии (D_{4h}) у порфиринов обладают металлокомплексы порфина. Расчеты частот нормальных колебаний Mg-порфина (MgP), Zn-порфина (ZnP), Ni-порфина (NiP), порфина (P) методом DFT/ B3LYP/6-31G(d) с последующим масштабированием силового поля по Пулаи были выполнены в [8-14].

В данной работе поставлена задача сопоставления форм колебаний MgP, ZnP, NiP и P с целью изучения влияния центрального атома металла на частоты нормальных колебаний тетрапиррольного цикла.

Результаты и обсуждение

В данной работе был проведен квантовомеханический расчет DFT/B3LYP/6-31G(d) частот нормальных колебаний свободного основания порфина, MgP, ZnP, NiP с использованием программы Gaussian03 [15]. Полученные частоты промасштабированы по методу [16]. Сопоставление колебаний порфина и его металлокомплексов проводилось с использованием программы визуализации колебаний Molekel [17] и численных значений декартовых координат векторов смещений атомов. В качестве

дополнительного фактора проверки при проведении сопоставления колебаний использовалась таблица корреляции типов симметрии, которая представлена в таблице 1.

Результаты проведенного сопоставления представлены в табл. 2. из которой видно, что большинство частот молекулы порфина возрастает при переходе к металлокомплексам.

Таблица 1. Корреляция типов симметрии нормальных колебаний при переходе от Mg-, Zn- порфина (D_{4h}) к Ni- порфину (D_{2d}) и свободному основанию порфина (D_{2h})

D_{4h}	D_{2d}	D_{2h}
A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	B_{1g}
B_{1g}	B_1	A_g
B_{2g}	B_2	B_{1g}
E_g	E	$B_{2g} + B_{3g}$
A_{1u}	B_1	A_u
A_{2u}	B_2	B_{1u}
B_{1u}	A_1	A_u
B_{2u}	A_2	B_{1u}
E_u	E	$B_{2u} + B_{3u}$

Таблица 2. Соотнесение вычисленных методом B3LYP/6-31G(d) частот нормальных колебаний (cm^{-1}) порфина и его Mg-, Zn-, и Ni-комплекса

D_{4h}	MgP	ZnP	D_{2d}	NiP	D_{2h}	P
Тип	$\nu_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{теор}}$	Тип	$\nu_{\text{теор}}$	Тип	$\nu_{\text{теор}}$
B_{2u}	59	51	A_2	37	B_{1u}	55
B_{1u}	76	66	A_1	38	A_u	66
A_{2u}	80 (-0.9)	62 (-1.0)	B_2	102 (-1.9)	B_{1u}	93
E_g	141	142	E	136	B_{2g}	125
E_g	141	142	E	136	B_{3g}	131
B_{2u}	198	185	A_2	234	B_{1u}	205
B_{2g}	205	220	B_2	239	B_{1g}	100
E_g	208	204	E	226 (-0.1)	B_{2g}	184
E_g	208	204	E	226 (-0.1)	B_{3g}	204
B_{1g}	216	174	B_1	236	A_g	153
A_{2u}	237 (-5.7)	145 (-1.9)	B_2	259 (-4.7)	—	—
A_{1u}	297	290	B_1	268	A_u	293
E_u	321 (-4.1)	383 (-0.7)	E	370 (-0.4)	B_{3u}	350
E_u	321 (-4.1)	383 (-0.7)	E	370 (-0.4)	B_{2u}	350
E_u	343	352	E	411 (-2.6)	B_{2u}	287
E_u	343	352	E	411 (-2.6)	B_{3u}	309
A_{2u}	344 (-0.3)	336	B_2	342 (-1.3)	B_{1u}	329
A_{1g}	356	364	A_1	373	A_g	304
A_{2g}	402	408	A_2	429	B_{1g}	387
B_{2g}	411	415	B_2	432	B_{1g}	411
E_g	433	429	E	427 (-2.4)	B_{2g}	420
E_g	433	429	E	427 (-2.4)	B_{3g}	433
E_u	457 (-10.0)	220 (-5.0)	E	300 (-8.0)	—	—
E_u	457 (-10.0)	220 (-5.0)	E	300 (-8.0)	—	—
B_{1u}	474	470	A_1	458	A_u	470
B_{2u}	665	659	A_2	638	B_{1u}	639
E_g	669	667	E	655	B_{2g}	627
E_g	669	667	E	655	B_{3g}	663
—	—	—	—	—	B_{2g}	671
A_{1u}	681	679	B_1	668	A_u	676
B_{1u}	695	691	A_1	683	A_u	694
E_g	705	699	E	688	B_{2g}	696
E_g	705	699	E	688	B_{3g}	697
A_{2u}	708	697	B_2	690	B_{1u}	694
A_{1g}	719	720	A_1	727	A_g	716
B_{1g}	730	731	B_1	728	A_g	721
E_u	737 (-0.3)	736	E	739 (-0.1)	B_{3u}	722
E_u	737 (-0.3)	736	E	739 (-0.1)	B_{2u}	740
A_{2u}	760	759	B_2	755	B_{1u}	792

E_g	771	771	E	766	B_{2g}	772
E_g	771	771	E	766	B_{3g}	768
B_{2u}	780	781	A2	773	B_{1u}	776
A_{2g}	787	789	A3	797	B_{1g}	777
E_u	789 (-0.1)	789	E	796 (-0.1)	B_{2u}	772
E_u	789 (-0.1)	789	E	796 (-0.1)	B_{3u}	775
—	—	—	—	—	B_{1u}	732
B_{2g}	813	813	B2	813	B_{1g}	797
B_{1u}	834	837	A1	828	A_u	828
E_g	844	846	E	838	B_{3g}	838
E_g	844	846	E	838	B_{2g}	839
A_{2u}	856	858	B2	849	B_{1u}	850
A_{1u}	882	883	B1	882	A_u	880
E_g	888	890	E	887	B_{2g}	885
E_g	888	890	E	887	B_{3g}	890
B_{1u}	892	895	A1	890	A_u	892
A_{1g}	993	995	A1	998	A_g	951
A_{2g}	997	1000	A2	1005	B_{1g}	976
E_u	997 (-0.5)	990 (-0.1)	E	995 (-0.2)	B_{2u}	947
E_u	997 (-0.5)	990 (-0.1)	E	995 (-0.2)	B_{3u}	969
B_{1g}	1007	998	B1	1002	A_g	987
E_u	1013	1017	E	1034 (-0.2)	B_{2u}	987
E_u	1013	1017	E	1034 (-0.2)	B_{3u}	997
B_{2g}	1040	1048	B2	1057	B_{1g}	1002
E_u	1057	1059	E	1065	B_{3u}	1053
E_u	1057	1059	E	1065	B_{2u}	1058
B_{1g}	1061	1062	B1	1066	A_g	1061
A_{1g}	1066	1067	A1	1071	A_g	1067
A_{2g}	1152	1152	A2	1143	B_{1g}	1140
E_u	1154	1156	E	1153	B_{3u}	1143
E_u	1154	1156	E	1153	B_{2u}	1159
B_{1g}	1179	1178	B1	1190	A_g	1179
B_{2g}	1181	1185	B2	1197	B_{1g}	1191
E_u	1242	1245	E	1258	B_{3u}	1199
—	—	—	—	—	B_{2u}	1233
—	—	—	—	—	B_{3u}	1239
E_u	1242	1245	E	1258	B_{2u}	1248
E_u	1296	1305	E	1320	B_{1g}	1286
E_u	1296	1305	E	1320	B_{1g}	1354
A_{2g}	1321	1325	A2	1321	B_{1g}	1319
B_{2g}	1349	1353	B2	1359	A_g	1381
A_{2g}	1351	1353	A2	1358	A_g	1357
A_{1g}	1355	1359	A1	1374	B_{3u}	1351
B_{1g}	1384	1381	B1	1387	B_{2u}	1402
E_u	1388	1388	E	1387	B_{3u}	1403
E_u	1388	1388	E	1387	B_{2u}	1411
A_{1g}	1428	1439	A1	1468	A_g	1433
E_u	1430	1440	E	1468	B_{3u}	1406
E_u	1430	1440	E	1468	B_{2u}	1494
B_{2g}	1462	1474	B2	1503	B_{1g}	1493
B_{1g}	1497	1502	B1	1516	A_g	1504
E_u	1512	1524	E	1551	B_{3u}	1509
E_u	1512	1524	E	1551	B_{2u}	1543
E_u	1539	1554	E	1589	B_{3u}	1522
E_u	1539	1554	E	1589	B_{2u}	1594
A_{1g}	1543	1552	A1	1576	A_g	1555
A_{2g}	1552	1569	A2	1607	B_{1g}	1589
B_{1g}	1593	1612	B1	1647	A_g	1602
B_{2g}	3049	3052	B2	3067	B_{1g}	3054
E_u	3049	3052	E	3067	B_{3u}	3054
E_u	3049	3052	E	3067	B_{2u}	3054
A_{1g}	3049	3052	A1	3067	A_g	3054
A_{2g}	3091	3092	A2	3095	B_{1g}	3086
E_u	3091	3092	E	3095	B_{3u}	3086
E_u	3091	3092	E	3095	B_{2u}	3104
B_{2g}	3091	3092	B2	3096	B_{1g}	3104
B_{1g}	3109	3110	B1	3114	A_g	3106
E_u	3109	3110	E	3114	B_{2u}	3105

E_u	3109	3110	E	3114	B_{3u}	3119
A_{1g}	3109	3110	A1	3114	A_g	3120
—	—	—	—	—	B_{3u}	3381
—	—	—	—	—	A_g	3419

Примечание: В скобках указано смещение частоты при изотопическом замещении $^{26}\text{Mg} \rightarrow ^{24}\text{Mg}$, $^{68}\text{Zn} \rightarrow ^{64}\text{Zn}$, $^{58}\text{Ni} \rightarrow ^{64}\text{Ni}$ в соответствующих металлокомплексах порфина.

Для удобства обсуждения разделим колебания на три группы: 1) колебания частоты которых мало реагируют на введение в центр макроцикла атома металла, $\Delta\nu < 10 \text{ см}^{-1}$; 2) колебания частоты которых меняются в пределах от 10 до 30 см^{-1} ; 3) колебания частоты которых, изменяются на величину более 30 см^{-1} . Анализ форм колебаний относящихся к первой группе показал, что они представляют собой плоские и неплоские колебания связей C-H пиррольных и пирролениновых колец ($\rho(\text{C}_\beta\text{-H})$: 768, 772, 776, 792, 880, 885, 890, 892 см^{-1} ; $\beta(\text{C}_\beta\text{-H})$: 1053, 1058, 1061, 1067, 1191, 1248, 1286, 1357 см^{-1}), метиновых C-H связей ($\rho(\text{C}_m\text{-H})$: 828, 838, 839, 850 см^{-1} ; $\beta(\text{C}_m\text{-H})$: 1140, 1143, 1159, 1179 см^{-1}); плоские (411, 716 см^{-1} – изменение углов $\text{C}_m\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{C}_m\text{C}_\alpha$) и неплоские колебания макроцикла, в которых атомы N неподвижны (293 см^{-1} – противофазный поворот противоположных пиррольных колец вокруг осей, соединяющих атомы N; 470, 694 см^{-1} – выход из плоскости атомов C_α , C_m и C_β) или совершают колебания с малой амплитудой (696, 697 см^{-1} – выход из плоскости атомов C_α , N). В третью группу попадают колебания, в которые значительный вклад вносит изменение длин координационных связей, углов между ними и неплоские колебания, в которых атомы N движутся с относительно большой амплитудой. Повышение частот второй группы колебаний частично объясняется теми же причинами, что и для третьей. Однако более точную природу изменений можно получить только на основании сравнительного анализа силовых полей рассматриваемых молекул. С этой целью были проведены расчеты силовых полей MgP, ZnP, NiP в зависимых естественных координатах по методике [18]. Диагональные силовые постоянные немасштабированного силового поля для связей и некоторых углов представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка силовые постоянные меняются монотонно при последовательной замене атома металла за исключением величины силовой постоянной координационной связи и угла $\text{NC}_\alpha\text{C}_m$.

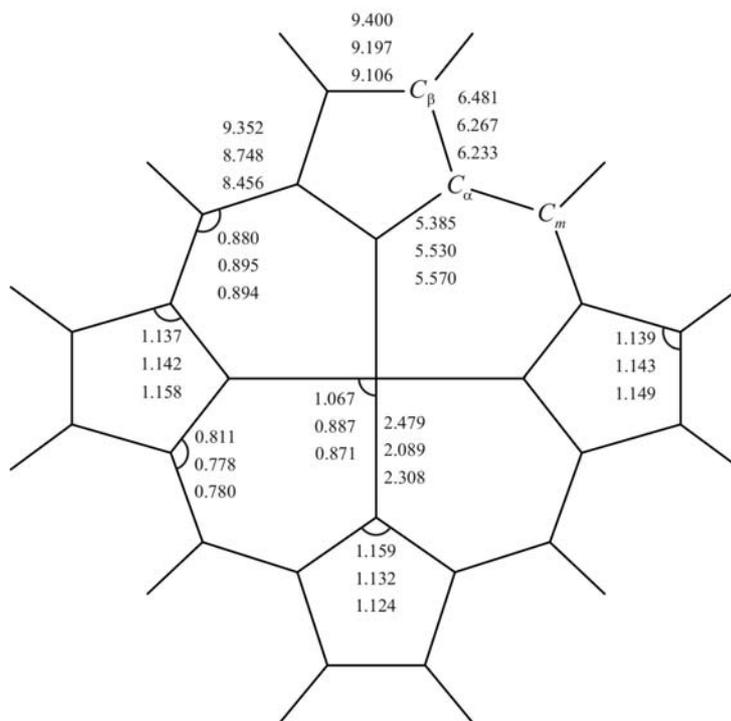


Рис. 1. Диагональные силовые постоянные (10^6 см^{-2}) немасштабированного силового поля в зависимых естественных координатах молекул MgP, ZnP, NiP. Цифры приведены снизу вверх соответственно.

В высокочастотной области ($\nu > 1100 \text{ см}^{-1}$) у порфина имеются пары колебаний типов симметрии B_{2u} и B_{3u} переходящие в металлокомплексах в вырожденные типа симметрии E_u , изменение частот которых взаимно противоположно. Так B_{3u} компонент пары повышается по частоте (например, 1199 см^{-1} – валентное колебание $\text{Q}(\text{CN})$ пирролениновых колец; 1522 см^{-1} – $\text{Q}(\text{C}_\beta\text{C}_\beta)$ пиррольных колец), а B_{2u} – падает (например, 1248 см^{-1} – $\text{Q}(\text{CN})$ пиррольных колец; 1494 см^{-1} – $\text{Q}(\text{C}_\beta\text{C}_\beta)$ пирролениновых колец). Эту закономерность можно объяснить тем, что длины однотипных связей в пиррольных и пирролениновых

кольцах противоположным образом изменяются при переходе к металлокомплексам. Изменения соответствующих диагональных силовых постоянных противоположно по знаку изменениям длин связей. Поэтому колебания, в которые наибольший вклад вносят связи с увеличивающейся силовой постоянной, повышаются по частоте и наоборот. В связи с этим большую помощь при анализе причины изменения колебательных частот в металлокомплексах оказывают выводы теоретико-группового анализа геометрических изменений при колебаниях [19]. Для сильно делокализованных колебаний изменение частоты определяется интерференцией вкладов от многих структурных элементов, поэтому подобное качественное объяснение в этом случае является затруднительным.

Особый интерес представляют колебания атома металла, так как в экспериментальных спектрах соответствующие полосы имеют низкую интенсивность. Кроме того, вследствие большого частичного положительного заряда на центральном атоме металлопорфирины легко присоединяют дополнительные аксиальные лиганды. Наши расчеты в приближении B3LYP/6-31G(d) комплексов MgP-H₂O, ZnP-H₂O, MgP-имидазол, Mg-хлорин-имидазол, Mg-октаэтилхлорин-пиридин показали, что во всех случаях частоты для двух плоских колебания (E_u) понижались на $\sim 15-30$ см⁻¹, в то время как частота колебания атома металла A_{2u} повышалась на $\sim 40-90$ см⁻¹. Атомы N тетрапиррольного макроцикла несут частичный отрицательный заряд и, как показывают расчеты, имеют склонность образовывать слабые водородные связи с протонами связей C-H, N-H, O-H и т.д. других молекул. Возможное присутствие комплексов в экспериментально исследуемых образцах также может осложнить идентификацию колебаний металла.

С использованием изотопического замещения Zn⁶⁴ на Zn⁶⁸ методом ИК спектроскопии [20] было установлено, что частота 202 см⁻¹ в ZnP имеет наибольший изотопный сдвиг, равный 3.5 см⁻¹. Нами был проведен расчет сдвигов частот при указанном виде изотопического замещения. Оказалось, что только пять частот (см. табл.1) имеют ненулевые смещения. В результате частота $\nu_{\text{теор}} = 220$ см⁻¹ типа E_u с максимальным изотопическим смещением 5 см⁻¹ была сопоставлена с $\nu_{\text{эксп}} = 202.8$ см⁻¹. Данное отнесение согласуется с предложенным авторами [20,21]. Среди частот MgP и NiP наибольшей чувствительностью к увеличению массы центрального атома обладают колебания с частотами 457 и 300 см⁻¹ соответственно, которые были интерпретированы как колебания металла типа симметрии E_u . В работе [9] для NiP к рассматриваемому типу колебаний было отнесено другое колебание $\nu_{\text{теор}} = 411$ см⁻¹, также имеющее значительный вклад от изменения координационных связей NiN. Отметим, что в экспериментальной работе [22], посвященной исследованию ИК спектров металлокомплексов октаэтилпорфина, к колебаниям с существенным вкладом MgN отнесены колебания с частотами 336 и 214 см⁻¹.

Точность значений частот валентных колебаний координационных связей при использовании метода масштабирования частот сильно зависит от точности их предсказания в используемом приближении (размер базисного набора на атоме металла, тип обменно-корреляционного функционала), так как поправки за счет масштабирования в низкочастотной области малы [16]. В случае, если в дальнейшем обнаружатся существенные отклонения теоретических частот колебаний металла от экспериментальных, то можно пойти по пути специализации линейной масштабирующей функции. При использовании метода масштабирования силового поля Пулаи [10-14] теоретический результат практически всегда можно улучшить путем оптимизации соответствующих масштабирующих множителей. Однако это подразумевает знание точных отнесений частот колебаний, в которые вносят вклад координационные связи.

Заключение

На основании расчетов методом DFT/B3LYP/6-31G(d) молекул порфина и его Mg-, Zn-, Ni-комплексов выполнено соотнесение их форм нормальных колебаний. Обнаружено, что изменения частот при переходе от порфина к металлокомплексам можно качественно объяснить изменениями в структуре тетрапиррольного макроцикла и связанных с ними изменениями диагональных силовых постоянных. Выявлена закономерность в изменении частот колебаний атома металла при присоединении к нему дополнительного лиганда.

Литература

1. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970
2. O'Brien J.J., Fischer G., Selinger B.K. // Chem.Phys.1987. №117. pp. 275—293.
3. Березин В.И., Элькин М.Д. //Изв. вузов. Физика. 1978. №10. С. 133—135
4. Березин К.В. //Опт. и спектр. 2002. №94. С. 209—214.
5. Зотов С.Н., Березин К.В., Нечаев В.В.// Опт. и спектр. 2004. Т. 96.С. 380—387.
6. Merkel M., Wrzalik R., Kocot A.// J. Mol. Struct. 2001. №. 563-564. pp. 477—490.

7. Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния, Минск 1985.
8. Jarzecki A.A., Kozlowski P.M., Pulay P., et al. // Spectrochim. Acta. 1997. №53A. pp. 1195—1209.
9. Kozlowski P.M., Rush III T.S., Jarzecki A.A., et al. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103A. pp. 1357—1366.
10. Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. pp. 7007—7013.
11. Kozlowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P., et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. pp. 13985—13992.
12. Tazi M., Lagant P., Vergoten G. // J. Phys. Chem. 2000. V. 104A. 2000. pp. 618—625.
13. Березин К.В., Татаренко О.Д., Нечаев В.В. // Журн. прикл. спектр. 2002. Т. 69. С. 462—466.
14. Березин К.В., Нечаев В.В. // Журн. прикл. спектр. 2002. Т. 69. С. 699—703.
15. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel et al. GAUSSIAN 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2003.
16. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. // Опт. и спектр. 2003. Т. 94. С. 398—401.
17. Flükiger P., Lüthi H.P., Portmann S., Weber J. MOLEKEL 4.0, A molecular graphics package for visualizing molecular and electronic structure data, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland 2000.
18. Березин К.В., Тупицын Е.Н. // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70. С. 622—627.
19. Гладков Л.Л., Соловьев К.Н. // Теор. и эксп. химия. 1980. Т. 16. С. 705—710.
20. Ogoshi H., Saito Y., Nakamoto K. // J. Chem. Phys. 1972. Т. 57. pp. 4194—4202.
21. Bürger H., Burczyk K., Fuhrhop J.H. // Tetrahedron. 1971. №27. pp. 3257—3261.
22. Ogoshi H., Masai N., Yoshida Z., et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. №44. pp. 49—51.

Квантовая модель и спектральные характеристики акридона

К.В. Березин, В.В. Нечаев, М.К. Березин, В.И. Березин

На примере акридона обсуждается проблема решения прямых и обратных спектральных задач в зависимых естественных координатах. Описаны исходные параметры квантовой модели и результаты расчета спектральных характеристик акридона.

Введение

Решение колебательной задачи для многоатомных молекул методами квантовой механики приводит в силу приближенности самих методов к систематическому завышению вычисленных частот колебаний по отношению к экспериментальным (нулевое приближение). Это влечет за собой необходимость решения обратной колебательной задачи с привлечением методов масштабирования как самих частот, так и силовых полей в зависимых естественных координатах (первое приближение). В данной работе построена квантовая модель акридона и описана структура исходных параметров модели, которая необходима для решения спектральных задач в первом приближении. Проведено моделирование спектров ИК и КР акридона.

Структура исходных параметров модели для решения спектральных задач в первом приближении

Расчеты структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК и КР – спектрах акридона проводились по методу DFT/B3LYP/6-31G(d) [1,2] с использованием базовой программы (БП) [3]. На основании этого расчета было построено 6 матриц исходных параметров модели - координат атомов, нормальных координат, частот и приведенных масс, масс атомов, электрооптических параметров для спектра ИК, электрооптических параметров для спектра КР. Для создания этих матриц была разработана подпрограмма автоматического считывания данных с выходного файла БП. Кроме этого была построена матрица коэффициентов симметрии и координат симметрии. Коэффициенты симметрии представляют собой характеры неприводимых представлений группы симметрии C_{2v} , к которой принадлежит акридон. Нормальные колебания в акридоне распределены по типам симметрии следующим образом: $23A_1 + 22B_2 + 9A_2 + 12B_1$.

Масштабирование квантово-механического силового поля молекулы

Масштабирование силового поля акридона проводилось с применением итерационной процедуры [5] на основе матричного соотношения для вычисления масштабирующих множителей T_i

$$T_i = (LWL^{-1})_{ii},$$

где W - диагональная матрица с элементами в виде отношения опытных и вычисленных частот колебаний

$$W_i = n_i^{on} / n_i^{выч}.$$

Для получения надежного отнесения опытных частот мы воспользовались сначала высокой эффективностью метода масштабирования частот с помощью линейной масштабирующей функции [6,7]. Были предвычислены эффективные опытные частоты акридона и путем итерационной процедуры масштабирования получено эффективное силовое поле молекулы. Затем по матрице эффективных

опытных частот было предложено отнесение опытных частот по данным работ [8-12] в каждом типе симметрии молекулы. Проведено повторное масштабирование силового поля молекулы с применением опытных частот.

Так как большинство колебательных спектров акридона зарегистрировано для твердой фазы, то нами предпринята попытка квантово-механического расчета водородосвязанного димера акридона с целью более полного моделирования спектров ИК и КР акридона. Причина состоит в том, что наличие у акридона протондонорной группы N-H и протонакцепторной карбонильной группы приводит к возможности образования межмолекулярных водородных связей N-H...O.

Моделирование спектров ИК и КР мономера и димера акридона

Моделирование ИК и КР –спектров акридона и димера акридона осуществлялось путем сложения контуров индивидуальных полос. Форма контура описывалась функцией Лоренца, нормированной на интегральную интенсивность полосы. Полуширина для всех полос выбиралась равной 5 см^{-1} .

Сравнение теоретического и экспериментальных ИК спектров [9-11] показало, что положение большинства высокоинтенсивных полос хорошо представляется расчетом. Исключением является полоса $\nu_{\text{теор}} = 475 \text{ см}^{-1} (B_1)$, соответствующая, согласно расчету, неплоскому деформационному колебанию связи N-H (ρ_{NH}), которая в экспериментальных спектрах не наблюдается. В димере вычисленная частота рассматриваемого колебания повышается (715 см^{-1}) и ей может соответствовать опытная частота 775 см^{-1} .

Спектр КР акридона из-за наличия большого числа слабых полос трудно интерпретировать только по экспериментальным данным. Здесь роль модельного теоретического спектра заметно повышается. Поэтому предложенная нами на рис.1 теоретическая интерпретация линий в спектре КР в основном является оригинальной.

Выводы

С помощью метода DFT/B3LYP/6-31G(d) выполнен расчет структуры, спектров ИК и КР акридона, водородосвязанного димера акридона. Описан состав исходных матриц для проведения масштабирования силового поля молекул в зависимых естественных координатах. Проведено моделирование спектров ИК и КР молекул. Модельные спектры находятся в согласии с экспериментом. Предложено отнесение для неплоского деформационного колебания связи N-H, которое основано на результатах квантово-механического расчета водородосвязанных димеров акридона и сравнительном анализе экспериментальных спектров. Водородная связь повышает частоту этого колебания, а интенсивность этой полосы поглощения увеличивается в полтора раза

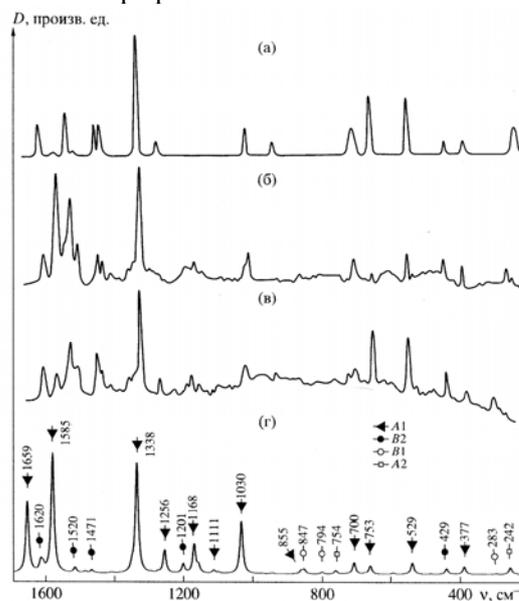


Рис. 1. Экспериментальные спектры КР [10-12] акридона в вазелиновом масле (а), в таблетке KBr (б), поликристаллического порошка акридона (в) и теоретический спектр, рассчитанный по методу DFT/B3LYP/6-31G(d) (г).

Литература

1. Recent Advances in Density Functional Methods // Ed. by Chong D.P. Singapore: World Scientific, 1995.

2. Kozłowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. 1996. V. 100. №17. pp. 7007.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA. (2003).
4. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A. //J. Am. Chem. Soc. 1983. V.105. pp. 7037-7047.
5. Березин К.В. //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.394-397
6. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Е.В. //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.398-401.
7. Березин К.В., Черняев С.Н., Кириносос Н.А., Березин В.И. Программа расчета эффективных силовых полей молекул. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. "Новый ветер", 2008, с. 139-145.
8. Гуревич А.И. //Оптика. и спектр. 1962. Т. 12. В. 1. С.42.
9. Аношин А.Н., Гаспилович Е.А., Клименко В.Г. и др. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1986. 282 с.
10. Binant C., Laute A. // Spectrochim. Acta. Part A. 1988. V.44. №10. pp.969.
11. Bouzyk A., Jozwiak L., Rak J., Blazejowski J. //Vib. Spectrosc. 2001.V.27. pp. 139.
12. Panzaru C. S., Morari C. // Spectrochim. Acta. Part A. 2004. V.60. pp.337.

Расчет потенциальных функций многоатомных молекул по методу Пулаи

К.В. Березин, В.И. Березин, М.К. Березин

Рассмотрена методика масштабирования квантово-механических силовых постоянных молекул в зависимых естественных координатах.

Введение

Наибольшее распространение в практике теоретических расчетов приобрела базовая программа (БП) [1]. В БП, наряду с решением колебательной задачи в системе декартовых колебательных координат, вычисляются также электрооптические параметры для спектров ИК и КР, что позволяет моделировать сами спектры. Результаты этих расчетов представляют собой решение колебательной задачи в нулевом приближении. Однако, нулевое приближение требует определенной эмпирической коррекции. Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. Наиболее полные обзоры методов коррекции квантово-механических силовых полей (методов решения обратной колебательной задачи) даны в [2-4]. Среди них самым распространенным является метод масштабирующих множителей Пулаи [4]. После масштабирования силового поля получается решение колебательной задачи в первом приближении, которое отличается от решения в рамках БП. В связи с этим требуется пересчет всех основных характеристик колебательной задачи. В данной работе описана структура программы для расчета спектроскопических параметров, а также спектров ИК и КР многоатомных молекул как в нулевом, так и первом приближении.

Основные задачи моделирования спектральных характеристик молекул

Программа имеет единую систему входных данных, управляющих и контрольных параметров. Она состоит из отдельных связанных между собой программных модулей, что в значительной степени упрощает контроль за ходом вычислений.

Основной модуль для масштабирования по методу Пулаи AUTOSCALE выполняет масштабирование квантово-механических силовых полей в зависимых естественных координатах на основе оригинального итерационного метода вычисления масштабирующих множителей [5]. Масштабирование может выполняться при ограниченном числе опытных частот изотопмеров, а также с применением масштабированных частот, вычисляемых с помощью линейной масштабирующей функции [6], учитывающей ангармонические вклады. В последнем случае вычисляются эффективные инвариантные (канонические) силовые поля, которые оказываются максимально приближенными к реальным. К числу оригинальных следует также отнести метод восстановления симметрии нормальных колебаний в первом приближении без введения координат симметрии. Метод основан на расчете матрицы соотношения частот с помощью декартовых смещений атомов.

Модуль DISTRIB вычисляет распределение потенциальной энергии в нормальных колебаниях и устанавливает соотношение частот в ряду изотопмеров.

Модуль IndPxyz рассчитывает интенсивности линий в спектрах ИК в первом приближении. В дополнение к данным из БП, вычисляются также производные от компонент дипольного момента по нормальным координатам, что позволяет интерпретировать поляризационные спектры ИК.

Модуль InRAMAN рассчитывает интенсивности линий в спектрах КР в первом приближении. В дополнение к данным из БП, вычисляются также производные от компонент тензора поляризуемости по нормальным координатам, след и анизотропия тензора производных для отдельных нормальных колебаний [7]. Это позволяет, во-первых, вычислять интенсивности линий КР при возбуждении спектра естественным светом (в БП вычисляются интенсивности линий КР при возбуждении спектра

поляризованным светом), и, во-вторых, знание этих производных и, в особенности, их знаков позволяет исследовать интерференционные эффекты при подсчете следа и анизотропии тензора, и на их основе объяснять или предсказывать нетипичное распределение интенсивностей в спектрах КР.

Модуль CONTOUR автоматически считывает данные из выходных файлов БП и кроме этого выполняет моделирование и визуализацию контуров полос в спектрах ИК и КР многоатомных молекул в нулевом и первом приближении. Модуль позволяет проводить сравнительное моделирование колебательных спектров путем загрузки оцифрованных экспериментальных спектров. Для исследования структуры сложных колебательных полос предусмотрено выделение частотной шкалы в заданном диапазоне и построение контуров отдельных полос в пределах ширины сложного контура. Эта процедура играет важную роль при анализе колебательных спектров больших молекул, когда из-за высокой плотности частот наблюдаемые полосы оказываются составными. Знание составных частей сложного экспериментального контура позволяет более надежно выполнять отнесение частот фундаментальных колебаний для больших молекул.

К числу приложений к программе относятся модули для расчета обобщенных среднеквадратичных амплитуд колебаний, постоянных колебательно-вращательного взаимодействия - постоянных кориолесова взаимодействия, дефектов инерции и постоянных центробежного искажения в нулевом и первом приближении, а также термодинамических функций и основных термодинамических характеристик межмолекулярных комплексов по данным квантово-механических расчетов.

Состав программы расчета потенциальных функций молекул по методу Пулаи

1. Ввод исходных матриц X_0 , NK , FM , MAB , MS и MTS соответственно координат атомов, нормальных координат, частот и приведенных масс, масс атомов основной молекулы, масс атомов изотопомеров и обозначений типов симметрии.
2. Указать по таблице коэффициентов линейной масштабирующей функции номер базиса nb , в котором выполнялся расчет по БП.
3. Ввести исходные матрицы N (номеров атомов, образующих естественные координаты) для расчета b -векторов в естественных координатах.
4. Указать параметр TS , определяющий масштабирование без учета типов связей или с учетом типов связей.
5. Ввести тип используемых опытных частот колебаний, который определяет используются ли масштабированные частоты в качестве опытных, либо используются только опытные частоты, которые следует ввести.
6. Указать тип изотопических молекул, для которых проводится одновременно масштабирование. Учитываются все, массы которых введены в матрицу масс атомов MS , либо учитывается та, номер которой указан.
7. Указать число шагов масштабирования N .

Следует отметить, что при использовании базовых программ, например, [1], нужно иметь в виду, что качество расчета зависит от выбранного квантово-механического метода и базисного набора атомных волновых функций, которые используются в расчете. Наиболее эффективными в настоящее время являются методы теории функционала плотности [8] (методы DFT) и, в частности, метод Беке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [9,10]. Этот метод можно применять к большим молекулам, т.к. он резко снижает требования к компьютерным ресурсам и сокращает временные затраты, которые требуются для проведения расчетов. Как показала расчетная практика, для надежного теоретического предсказания интенсивностей в спектрах КР необходимо применять широкие базисные наборы атомных волновых функций с включением диффузных орбиталей.

Выводы

Представлена структура программы для моделирования колебательных спектров многоатомных молекул на основе квантово-механических моделей. Описаны основные расчетные модули, входные данные модулей. Обсуждаются отличительные особенности программы по сравнению с базовыми программами.

Список литературы

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).
2. Панченко Ю.Н. //Известия РАН. Сер. Хим. 1996. №4. С.800-807.
3. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E. et al. //J. Am. Chem. Soc. 1983. V.105. pp. 7037-7047.
4. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. pp.1412-1424.
5. Березин К.В. //Оптика и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 309-314.
6. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. //Оптика и спектр. 2003. Т.94. №2. С. 209-214..

7. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т.1,2.-М.,-Л.: ГИТТЛ. 1949. - 1200с.
8. Кон В. // Усп. Физ. Наук. 2002.Т.172.№3. С.336-348.
9. Becke A.D. //J. Chem. Phys. V.98. №7. pp. 5648-5652.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. //Phys. Rev. 1988. V.37B. №2. pp. 785-789.

Квантовая модель и спектральные характеристики антрахинона

К.В. Березин, В.В. Нечаев, М.К. Березин, В.И. Березин

На примере 9,10-антрахинона выполнен расчет интенсивностей линий в спектрах ИК и КР в нулевом и первом приближениях. Обсуждается влияние первого приближения на распределение интенсивностей в колебательных спектрах многоатомных молекул.

Введение

Решение колебательной задачи для многоатомных молекул методами квантовой механики приводит в силу приближенности самих методов к систематическому завышению вычисленных частот колебаний по отношению к экспериментальным (нулевое приближение). Это влечет за собой необходимость решения обратной колебательной задачи с привлечением методов масштабирования как самих частот, так и силовых полей в зависимых естественных координатах(первое приближение). В данной работе построена квантовая модель 9,10-антрахинона (АХН) и выполнен расчет интенсивностей линий в спектрах ИК и КР в первом приближении (с учетом изменившихся форм нормальных колебаний в результате масштабирования силового поля).

Методика расчета

Квантово-механический расчет структуры, частот нормальных колебаний и абсолютных интенсивностей полос в колебательных спектрах АХН был выполнен в приближении DFT/B3LYP/6-31G(d) с использованием программы Gaussian (БП).

Масштабирование квантово-механического силового поля проводилось по методу Пулаи с применением оригинального алгоритма

Уточнение квантово-механического силового поля проводилось с использованием частот, полученных по методу линейного масштабирования частот.

Вычисленные значения интенсивностей колебательных полос были скорректированы с учетом изменившихся форм нормальных колебаний в результате масштабирования силового поля. Для реализации такой корректировки сначала были вычислены декартовы смещения атомов (декартова форма нормальных колебаний) R_a , а затем вычислялись производные от компонент дипольного момента P_q и тензора поляризуемости α_{pq} ($p, q = x, y, z$) молекулы по нормальным координатам Q_i .

Интенсивности линий в ИК спектрах, КР активность и степень деполяризации рассчитывались по формулам

$$I_{\text{ИК}}(\nu_i) = k \left[(P_{Q_i}^{/x})^2 + (P_{Q_i}^{/y})^2 + (P_{Q_i}^{/z})^2 \right], I_{\text{КР}}(\nu_i) = k' (5b_i'^2 + 7g_i'^2), \rho_i = \frac{3g_i'^2}{5b_i'^2 + 4g_i'^2}$$

где в первой формуле представлена сумма квадратов производных от компонент дипольного момента по нормальным координатам, в остальных $-b_i', g_i'$ -соответственно след и анизотропия тензора производной поляризуемости по нормальной координате, а k, k' зависят от выбора систем единиц.

Ниже представлены фрагменты компьютерных таблиц по расчету интенсивностей полос в колебательных спектрах АХН в нулевом (по БП) и первом приближениях. В таблицах указаны типы симметрии (Sim), опытные, вычисленные частоты (Nuexp, Nucal), интенсивности (In, Inpol), деполяризации (dppol), производные dP_q дипольного момента по нормальным координатам, относительные интенсивности к самой сильной линии (Inotn, Inotnmax). Индекс pol означает поляризованный свет.

Выводы

В первом приближении частоты колебаний изменяются заметно, что может приводить к неправильным отнесениям полос, если опираться только на расчет в нулевом приближении (расчет БП). Максимальное изменение интенсивностей отдельных полос в спектре КР АХН может достигать 20%, а в спектре ИК -12%, если учитывать первое приближение. Оба вывода указывают на необходимость учета

первого приближения при моделировании спектров многоатомных молекул на основе квантовых моделей.

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КР АНТРАХИНОНА

"Sim"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"
"Nuexp"	356.783	469.975	677.634	1.031×10^3	1.15×10^3	1.171×10^3	1.341×10^3	1.478×10^3	
"Nucal"	364.714	480.899	694.653	1.061×10^3	1.184×10^3	1.206×10^3	1.383×10^3	1.526×10^3	
"Inpol"	2.794	24.523	15.24	89.684	59.011	114.527	7.831	4.316	
"dppol"	0.451	0.16	0.386	0.157	0.131	0.299	0.724	0.16	
"Inotn"	6.863×10^{-3}	0.06	0.037	0.22	0.145	0.281	0.019	0.011	

НУЛЕВОЕ ПРИБЛ.

"Sim"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"	"AG"
"Nuexp"	356.783	469.975	677.634	1.031×10^3	1.15×10^3	1.171×10^3	1.341×10^3	1.478×10^3	
"Nucal"	354.664	467.932	676.06	1.03×10^3	1.151×10^3	1.172×10^3	1.34×10^3	1.486×10^3	
"Inpol"	2.848	24.611	15.278	94.983	71.189	97.925	7.321	3.854	
"dppol"	0.441	0.158	0.389	0.157	0.123	0.34	0.727	0.162	
"Inotn"	7.029×10^{-3}	0.061	0.038	0.234	0.176	0.242	0.018	9.511×10^{-3}	

ПЕРВОЕ ПРИБЛ.

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ ИК АНТРАХИНОНА

"Sim"	"BIU"	"BIU"	"BIU"	"BIU"	"BIU"	"BIU"
"Nuexp"	223.977	609.197	784.258	1.087×10^3	1.159×10^3	1.258×10^3
"Nucal"	228.691	624.121	804.714	1.118×10^3	1.193×10^3	1.296×10^3
"In"	0.787	1.752	0.227	8.413×10^{-3}	11.765	2.32
"Inotnmax"	1.252×10^{-3}	2.787×10^{-3}	3.612×10^{-4}	1.338×10^{-5}	0.019	3.69×10^{-3}
"dPx"	-1.894×10^{-8}	-2.074×10^{-8}	-1.548×10^{-8}	-5.065×10^{-9}	-5.075×10^{-9}	-3.43×10^{-10}
"dPy"	-9.15×10^{-9}	1.103×10^{-9}	-6.799×10^{-9}	1.128×10^{-9}	1.116×10^{-8}	-1.573×10^{-8}
"dPz"	-0.028	-0.042	-0.015	-2.938×10^{-3}	0.11	0.049

НУЛЕВОЕ ПРИБЛ.

"Sim"	"BIU"	"BIU"	"BIU"	"BIU"	"BIU"	"BIU"
"Nuexp"	223.977	609.197	784.258	1.087×10^3	1.158×10^3	1.258×10^3
"Nucal"	222.849	608.311	784.156	1.089×10^3	1.161×10^3	1.263×10^3
"In"	0.78	1.783	0.237	0.013	11.361	2.602
"Inotnmax"	1.251×10^{-3}	2.861×10^{-3}	3.8×10^{-4}	2.159×10^{-5}	0.018	4.173×10^{-3}
"dPx"	-1.896×10^{-8}	-2.073×10^{-8}	-1.546×10^{-8}	-4.934×10^{-9}	-5.012×10^{-9}	-4.388×10^{-10}
"dPy"	-9.169×10^{-9}	9.237×10^{-10}	-6.65×10^{-9}	9.322×10^{-10}	1.162×10^{-8}	-1.65×10^{-8}
"dPz"	-0.028	-0.043	-0.016	-3.716×10^{-3}	0.108	0.052

ПЕРВОЕ ПРИБЛ.

Расчет масштабирующих множителей для силовых полей при использовании различных типов естественных координат

К.В. Березин, В.И. Березин, М.К. Березин

На примере антрахинона проведено масштабирование квантово-механического силового поля молекулы при использовании двух типов естественных координат. Вычисленные масштабирующие множители сравниваются между собой и обсуждается проблема их усреднения при введении других типов естественных координат.

Введение

Решение колебательной задачи для многоатомных молекул методами квантовой механики приводит в силу приближенности самих методов к систематическому завышению вычисленных частот колебаний по отношению к экспериментальным. Это влечет за собой необходимость решения обратной колебательной задачи с привлечением методов масштабирования квантово-механических силовых полей. В данной работе построена квантовая модель 9,10-антрахинона (АХН) и проведено масштабирование квантово-механического силового поля молекулы по методу Пулаи с использованием двух типов естественных координат.

Методика расчета

Квантово-механический расчет структуры, частот нормальных колебаний АХН был выполнен в приближении DFT/B3LYP/6-31G(d) [1] с использованием базовой программы (БП) [2]. Масштабирование квантово-механического силового поля проводилось по методу Пулаи [3] с применением оригинального алгоритма масштабирования в зависимых естественных координатах[4]. Уточнение квантово-механического силового поля проводилось с использованием частот, полученных по методу линейного масштабирования частот [5].

Использовались два варианта естественных координат. Первый вариант включал в себя три типа естественных координат – валентные координаты связей Q , деформационные координаты валентных углов γ (для описания колебаний атомов в плоскости молекулы) и деформационные координаты χ – изменения двугранных углов – кручение вокруг кольцевых связей (для описания колебаний, связанных с выходом атомов из плоскости молекулы). Второй вариант включал в себя пять типов естественных координат: три типа для описания плоских колебаний – валентные координаты связей Q , деформационные координаты γ для внутренних углов колец, деформационные координаты $\beta = (\beta_{i+1} - \beta_i) / \sqrt{2}$ для каждой пары внешних углов колец и два типа для описания неплоских колебаний – изменения углов выхода внешних связей колец из плоскости молекулы ρ и изменения двугранных углов χ – кручение внутренних кольцевых связей. Введение координат β и ρ позволяет уменьшить число линейных зависимостей между координатами.

Результаты расчета

Результаты расчета масштабирующих множителей (ММ) приведены в таблицах ниже, где указаны также дополнительные параметры расчета: число шагов масштабирования N и NN , обеспечивающее заданное в программе качество расчета, при достижении которого масштабирование прекращается; средняя абсолютная ошибка SAO и среднеквадратичная ошибка SKO в расчете частот колебаний (в см^{-1}); максимальное отклонение опытных и вычисленных частот \max (в см^{-1});

1 вариант естественных координат (Q, γ, χ)

2 вариант естественных координат ($Q, \gamma, \beta, \rho, \chi$)

Выч. мас. множ.(N=40)		Усредн. мас. множ.		Выч. мас. множ.(N=27)		Усредн. мас. множ.	
$\begin{pmatrix} 1 & 0.936 \\ 2 & 0.943 \\ 3 & 0.917 \\ 4 & 0.931 \\ 5 & 0.959 \\ 6 & 0.942 \\ 7 & 0.962 \\ 8 & 0.96 \\ 9 & 0.95 \\ 10 & 0.941 \\ 11 & 0.957 \end{pmatrix}$	СС	$\begin{pmatrix} 1 & 0.937 \\ 2 & 0.937 \\ 3 & 0.917 \\ 4 & 0.937 \\ 5 & 0.953 \\ 6 & 0.953 \\ 7 & 0.953 \\ 8 & 0.953 \\ 9 & 0.953 \\ 10 & 0.953 \\ 11 & 0.953 \end{pmatrix}$	Q γ χ	$\begin{pmatrix} 1 & 0.936 \\ 2 & 0.944 \\ 3 & 0.917 \\ 4 & 0.931 \\ 5 & 0.957 \\ 6 & 0.943 \\ 7 & 0.961 \\ 8 & 0.95 \\ 9 & 0.95 \\ 10 & 0.958 \end{pmatrix}$	СС	Q γ β ρ χ	$\begin{pmatrix} 1 & 0.937 \\ 2 & 0.937 \\ 3 & 0.917 \\ 4 & 0.937 \\ 5 & 0.953 \\ 6 & 0.953 \\ 7 & 0.953 \\ 8 & 0.953 \\ 9 & 0.953 \\ 10 & 0.953 \end{pmatrix}$
	С – С				С – С		
	С – Н				С – Н		
	С – О				С – О		
	ССС				ССС		
	НСС				НСС		
	ОСС				ОСС		
	СССС				СССС		
	СССН				СССН		
	НССН				НССН		
	ОССС				ОССС		
NN	1	40	1	1	27	1	
SAO	36	2	3	36	2	3	
SKO	51	4	4	51	4	4	
max	147,92	11,9	11,9	147,92	11,9	11,9	

Выводы

Как видно из приведенных таблиц, вычисленные ММ для двух вариантов естественных координат хорошо согласуются между собой. Рядом с вычисленными ММ справа указаны типы связей, углов, двугранных углов, в также типы естественных координат, которые им соответствуют. Если учитывать только типы естественных координат, не обращая внимание на то, к каким атомам они относятся, то можно провести усреднение ММ по типам естественных координат, что показано в правых столбцах каждого варианта. В результате мы получаем всего три различных ММ – для всех валентных координат (0.937), отличных от координаты связи С-Н, для связи С-Н (0.917) и для всех деформационных координат (0.953). Качество расчета (SAO , SKO , \max) при усреднении ММ не меняется.

Литература

- Recent Advances in Density Functional Methods // Ed. by Chong D.P. Singapore: World Scientific, 1995.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA. (2003).
- Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A. //J. Am. Chem. Soc. 1983. V.105. pp. 7037-7047.
- Березин К.В. //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.394-397
- Березин К.В., Нечаев В.В., Кривожижина Е.В. //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.398-401.

Масштабирование квантово-механических силовых полей при учете изотопомеров

К.В. Березин, В.И. Березин, М.К. Березин

Обсуждается проблема масштабирования квантово-механических силовых полей многоатомных молекул при использовании одновременно частот колебаний основной молекулы и ее изотопомеров.

Введение

Решение колебательной задачи для многоатомных молекул методами квантовой механики приводит в силу приближенности самих методов к систематическому завышению вычисленных частот колебаний по отношению к экспериментальным. Это влечет за собой необходимость решения обратной колебательной задачи с привлечением методов масштабирования квантово-механических силовых полей. В данной работе предложен алгоритм масштабирования с учетом частот колебаний изотопозамещенных молекул.

Метод и алгоритм вычисления масштабирующих множителей Пулаи при учете изотопомеров

Масштабирование квантово-механических силовых полей выполняется по методу Пулаи [1] с применением преобразования силового поля по соотношению

$$K\check{y} = TKT,$$

где T является диагональной матрицей с элементами $\sqrt{t_i}$, через которые преобразуются сами силовые постоянные

$$K\check{y}_i = \sqrt{t_i t_j} K_{ij}$$

Нами предложен матричный метод вычисления масштабирующих множителей $\sqrt{t_i}$, который отличается от общепринятых тем, что его применение не требует вычисления производных от частот по масштабирующим множителям. В основе метода лежит матричное соотношение [2]

$$T_i = (LWL^{-1})_{ii},$$

которое, как видно, по диагональным элементам правой части позволяет найти элементы матрицы масштабирования, используя лишь матрицу форм колебаний молекулы L и диагональную матрицу W с элементами в виде отношения опытных и вычисленных частот колебаний

$$W_i = \frac{n_i^{on}}{n_i^{выч}}.$$

Сам вычислительный процесс для нахождения матрицы масштабирования T включает в себя следующую итерационную процедуру:

1. На первом шаге матрица масштабирования полагается равной единичной матрице E .
2. Масштабируется исходное квантовое силовое поле: $K1 = TKT = EKE$.
3. Решается колебательное уравнение в естественных координатах с заданной матрицей кинематических коэффициентов A и исходным квантовым силовым полем $K1$: $AK1L1 = L1L1_{выч}$.

Из решения находятся матрица форм колебаний $L1$ и вычисленные частоты колебаний $n1_i^{выч}$.

4. В соответствии с выбранным отношением опытных и вычисленных частот строится диагональная матрица отношения частот W с элементами $n_i^{on} / n1_i^{выч}$.

5. Вычисляются элементы матрицы масштабирования: $T1_i = (L1WL1^{-1})_{ii}$.

6. Для каждой совокупности эквивалентных по масштабированию естественных координат g вычисляется средний масштабирующий элемент

$$T1 = \mathbf{e} \frac{n_g T1_j}{n_g},$$

где n_g - число естественных координат в совокупности $g(n_g = n_1, n_2, L, n_p)$, p - число различных совокупностей эквивалентных по масштабированию координат.

7. Из средних масштабирующих элементов $T1^{(g)}$ строится матрица масштабирования $T1_{cp}$ для всей молекулы.

8. Вычисляется матрица масштабирования для второго шага как произведение матрицы масштабирования предыдущего шага на $T1_{cp}$

$$T2 = ET1_{cp}$$

Далее этапы 1-8 повторяются. Описанный матричный итерационный метод является сходящимся благодаря этапу 8.

Для учета при масштабировании частот колебаний изотопозамещенных молекул вводится дополнительное усреднение элементов матрицы масштабирования по изотопам. Это делается на шестом этапе процедуры, когда находится средний масштабирующий элемент матрицы масштабирования для m изотопов, включая основную молекулу

$$T1_{изот}^{(g)} = e \frac{\sum_{s=1}^m T2_s^{(g)}}{m},$$

а на седьмом этапе процедуры матрица масштабирования $T1_{cp}$ строится из средних элементов матрицы масштабирования для изотопов $T1_{изот}^{(g)}$.

Выводы

Описан алгоритм масштабирования квантово-механических силовых полей с учетом частот колебаний изотопозамещенных молекул. По указанному алгоритму составлена компьютерная программа.

Литература

1. Kozłowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. 1996. V. 100. №17. pp. 7007.
2. Березин К.В. //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.394-397.

МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ

Принцип соответствия как учебно-методический инструмент

В.И. Цой, Л.А.Мельников

Принцип соответствия является не только ранним эвристическим методом квантовой теории, но и хорошим учебно-методическим инструментом. В частности, он может служить для проверки и вывода различных формул. В данной работе представлены примеры применения идеи соответствия в оптике как для анализа излучения и поглощения (вероятности излучательных переходов и коэффициенты Эйнштейна), так и для описания некоторых деталей картины распространения света (рытовское вращение плоскости поляризации).

Введение

Сложилось в целом справедливое мнение, что когда основные положения теории уже сформулированы, принцип соответствия имеет в основном иллюстративный характер, подчеркивая преемственность теоретических построений [1-5]. Однако ясно, что обращение к этому принципу совершенно необходимо в учебном процессе, когда знакомство с теорией по существу повторяет путь ее создания. Более того, явное или неявное обращение к принципу соответствия часто позволяет сократить работу по проверке и выводу различных формул, помогает в их интерпретации и установлении пределов применимости.

В данной работе приведены два примера использования принципа соответствия в оптике: проверка формул для вероятностей оптических переходов и простой вывод закона вращения плоскости поляризации Рытова.

Скорости излучательных переходов

Известно, что Эйнштейн, в соответствии с установленными в классической электродинамике видами излучения и поглощения, постулировал три вида квантовых переходов, приводящих к спонтанному излучению, вынужденному излучению и поглощению кванта $h\nu$ на частоте ν [7,8], как показано на рисунке 1.

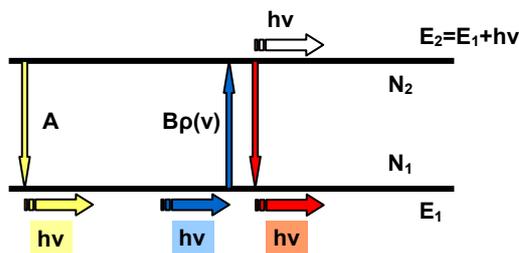


Рис.1 Схема излучательных переходов

Вероятность спонтанных переходов в единицу времени $W^{spont} = A$ не зависит от поля излучения, а вероятность вынужденных переходов $W^{ind} = B\rho(\nu)$ пропорциональна спектрально-объемной плотности энергии $\rho(\nu)$. Числа атомов N_1, N_2 на уровнях энергии E_1, E_2 изменяются при переходах согласно уравнениям, вполне соответствующим уравнениям для энергии излучателя в классической электродинамике:

$$\begin{aligned} dN_2/dt &= -AN_2 - B\rho(\nu)N_2, \\ dN_1/dt &= -B\rho(\nu)N_1. \end{aligned}$$

При этом отношение коэффициентов Эйнштейна A/B зависит от шкалы частот и дается для обычных частот ν и круговых частот $\omega = 2\pi\nu$ формулами

$$\begin{aligned} A/B^\nu &= 8\pi h\nu^3/c^3 = 8\pi h/\lambda^3, \\ A/B^\omega &= (1/2\pi)(A/B^\nu), \end{aligned}$$

где c - скорость света, λ - длина волны.

Вероятности излучательных переходов хорошо описываются квантовой теорией возмущений и при заданной частоте пропорциональны квадрату матричного элемента $|\mathbf{d}_{ik}|^2$ дипольного момента перехода [8,9]. Удобно также использовать скорости переходов, приведенные к классической скорости затухания энергии излучающего диполя, - безразмерные силы осциллятора f_{ik} . К сожалению, формулы для вероятностей переходов и коэффициентов Эйнштейна, встречающиеся в разных источниках, неприятно разнолики. Для примера приведем таблицу данных из некоторых источников.

	$W^{spont} = A$	$W^{ind} = B^\omega \rho(\omega) = B^\nu \rho(\nu)$ [$B^\omega = 2\pi B^\nu$]	f_{ik} сила осциллятора	S strength oscillator	Источник
	c^{-1}	$\text{эрг}^{-1}\text{см}^3\text{с}^{-2}$		$\text{см}^2\text{с}^{-1}$	
1	$\frac{4\omega^3 \mathbf{d}_{fi} ^2}{3\hbar c^3}$	$\frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \rho(\omega)$			[8]
2	$\frac{8\pi^2 e^2 v_{ik}^2}{m_0 c^3} f_{ik}$		$\frac{8\pi^2 m_0 v_{ik} r_{ki} ^2}{3\hbar}$		[10]
3	$\frac{2\omega^2 e^2}{mc^3} f_{ik} $	$\frac{2\pi^2 e^2}{\hbar \omega_{ik} m} f_{ik} \rho(\omega)$	$\frac{2m\omega_{ik} d_{ik} ^2}{3\hbar e^2}$		[5]
4	$\frac{2\omega^2 e^2}{3mc^3} f_{ik} $	$\frac{2\pi^2 e^2}{3\hbar \omega_{ik} m} f_{ik} \rho(\omega)$	$\frac{2m\omega_{ik} d_{ik} ^2}{\hbar e^2}$		$A / A_{class} = 1$
5	$\frac{2\omega^3 d_{12}^2}{3\hbar c^3}$	$\frac{32\pi^3 d_{21}^2}{3\hbar^2} \rho(\nu)$			[11]
6	$\frac{8\pi S}{\lambda^2}$	$\frac{\lambda S}{h} \rho(\nu)$		$\int \sigma(\nu) d\nu$	[12]
7		$\frac{2\pi}{k} \left \langle f \sum e r i \rangle \right ^2 \rho(\omega)$			[13]
8	$\frac{64\pi^4 d_{12} ^2}{3h\lambda^3}$	$\frac{8\pi^3 d_{12} ^2}{3\hbar^2} \rho(\nu)$			По принципу соответствия
9	$\frac{8\pi S}{\lambda^2}$	$\frac{\lambda S}{h} \rho(\nu)$			

При таком разнообразии по внешнему виду встречаются не только формулы, сводящиеся друг к другу путем перехода между шкалами круговых и циклических частот, с учетом определения силы осциллятора f_{ik} (строки 1,2,3,8 таблицы), но также формулы, противоречивые по существу. Например, коэффициент Эйнштейна A в книге [11] (строка 5 таблицы) в два раза меньше приведенного в остальных строках, а отношение коэффициентов A/B отличается в восемь раз. Особо стоит отметить, что согласно теории возмущений вероятность спонтанного перехода обратно пропорциональна кубу длины волны с коэффициентом, определяемым квадратом матричного элемента $|\mathbf{d}_{ik}|^2$ дипольного момента перехода, а вероятность вынужденного перехода явно не зависит от длины волны (строки 1,8 таблицы). В то же время по формулам учебника [12] вероятность спонтанного перехода обратно пропорциональна квадрату длины волны, а вероятность вынужденного перехода прямо пропорциональна длине волны с коэффициентом S , которому авторы придают смысл универсального сечения не только для процессов поглощения и вынужденного излучения, но и для спонтанного излучения (строки 6, 9 таблицы). Эта величина S имеет размерность сечения в секунду и вследствие пропорциональности безразмерной силе осциллятора f_{ik} также называется силой осциллятора [12]. Однако силы осциллятора S и f_{ik} , совершенно различны по смыслу.

Из сказанного ясно, что желательно иметь некоторый подход, позволяющий ориентироваться во множестве этих формул. Такой подход возможен в рамках принципа соответствия, который в данном случае формулируется как соответствие между модулями комплексных коэффициентов ряда Фурье для классического дипольного момента и матричными элементами дипольного момента перехода.

Заметим сначала, что мощность излучения классического осциллятора пропорциональна его энергии $E_{осц}$:

$$-dE_{осц} / dt = P_e = 2\omega^4 \mathbf{d}^2 / 3c^3 = 2e^2 \omega^2 m \omega^2 r^2 / 3mc^3 = AE_{осц}, \quad (1)$$

$$A = 2e^2 \omega^2 / 3mc^3 = 8\pi^2 \nu^2 e^2 / 3mc^3. \quad (2)$$

Здесь e и m - заряд и масса колеблющегося электрона; ω - круговая частота колебаний; \mathbf{d} - амплитуда дипольного момента, A - коэффициент затухания, соответствующий скорости спонтанного перехода W^{spont} .

Мощности излучения $P_e = 2\omega^4 \mathbf{d}^2 / 3c^3$ классического осциллятора с колеблющимся дипольным моментом $\mathbf{d} \exp(-i\omega t)$ должна соответствовать квантовая мощность $W^{spont} \hbar \omega$. При этом имеет место соответствие между комплексными коэффициентами \mathbf{d}_1 ряда Фурье классического дипольного момента \mathbf{d} и матричными элементами d_{12} дипольного перехода [14, 15], откуда получаем

$$A = 2\omega^3 \mathbf{d}^2 / 3\hbar c^3 = 4\omega^3 |\mathbf{d}_1|^2 / 3\hbar c^3 \rightarrow W^{spont} = 4\omega^3 |d_{12}|^2 / 3\hbar c^3 = 64\pi^4 |d_{12}|^2 / 3h\lambda^3. \quad (3)$$

Видим, что «классическая» вероятность спонтанного перехода A обратно пропорциональна кубу длины волны λ с коэффициентом, определяемым квадратом дипольного момента излучателя. Заметим, что матричные элементы $|d_{ki}|^2 = 3e^2 (\hbar / 2m\omega)$ для дипольного момента осциллирующей точки с зарядом e и массой m сокращают степень длины волны с трех до двух, но этого нельзя сказать в общем случае квантовых систем с потенциальной функцией, отличной от функции осциллятора.

Покажем, что вероятность индуцированного перехода также можно найти с помощью классических формул и принципа соответствия. Теперь воспользуемся соответствием формулы для мощности поглощения P_a классическим осциллятором в изотропном поле [2] с мощностью при индуцированном переходе по Эйнштейну:

$$P_a = (\pi e^2 / 3m) \rho(\nu) \rightarrow B \rho(\nu) h\nu. \quad (4)$$

Получаем из соотношений (3),(4), что

$$A / B = 8\pi h / \lambda_0^3, \quad B = A \lambda^3 / 8\pi h = 8\pi^3 |d_{12}|^2 / 3h^2. \quad (5)$$

В итоге получаем из принципа соответствия, что коэффициенты Эйнштейна даются формулами (1), (5), записанными в строке 8 таблицы.

Выражения в строках 6 и 9 таблицы можно интерпретировать следующим образом. Уже в классической формуле для мощности поглощения случае можно ввести искусственно величину «сечение в секунду» S поглощения диполем энергии излучения. С этой целью просто запишем мощность поглощения линейным осциллятором в изотропном поле в виде

$$P_a = (\pi e^2 / 3m) \rho(\nu) \equiv c \rho(\nu) S, \quad S = \pi e^2 / 3mc. \quad (6)$$

Выделенная в формуле (6) величина S необходимо имеет размерность «сечение в секунду» и может трактоваться как выраженная в терминах сечения вероятность в единицу времени. Видно, что сечение поглощения определяется отношением e^2 / m , от которого также зависит константа затухания $A = 8\pi^2 \nu^2 e^2 / 3mc^3$ при излучении диполя. Следовательно, эта константа может быть выражена через сечение поглощения:

$$A = (8\pi / \lambda^2) S. \quad (7)$$

Соответствие $P_a = c\rho(\nu)S \rightarrow B\rho(\nu)h\nu$ для мощности поглощения при квантовом переходе немедленно приводит к формуле для второго коэффициента Эйнштейна

$$B = \pi e^2 / 3m h \nu = (\lambda / h) S. \quad (8)$$

Формулы (7),(8) в точности повторяют формулы, приведенные в книге [12], однако величина S теперь определена исключительно поглощением потока, когда понятие сечения имеет прямой смысл.

Таким образом, соотношения (1),(5),(7),(8) показывают, что имеется полное соответствие между формулами для мощности излучения и поглощения классического диполя и формулами для вероятностей квантовых переходов. Это соответствие позволяет быстро анализировать различные варианты записи формул разными авторами и их правильность.

Вращение плоскости поляризации в скрученном луче

Как известно, предельный переход от квантовой механики к классической совершается аналогично переходу от волновой оптики к геометрической [6]. Лучевая структура волн и перенос энергии по лучам возникают в случае, когда длина волны значительно меньше, чем расстояния, на которых заметно меняется показатель преломления. В окрестности каждой точки луча волну может рассматривать как почти плоскую волну, но с изменяющейся от точки к точке луча амплитудой и фазой. При этом векторы поля перпендикулярны лучу. Нетрудно видеть в таком симбиозе соответствие между лучевой и волновой оптикой. В случае прямолинейного распространения в однородной среде электрический вектор с заданным в исходной точке направлением колебаний сохраняет это направление во всех точках луча. Тем самым определяется плоскость поляризации, как такая плоскость, в которой лежит луч и в которой совершаются колебания. Однако при криволинейном распространении в неоднородной среде направление вектора колебаний изменяется от одной точки на луче к другой, и плоскость поляризации может быть определена лишь локально для каждого сколь угодно малого элемента луча. Плоскость поляризации в луче с кручением испытывает своеобразное вращение, которое было предсказано Рытовым путем искусного решения уравнений Максвелла [16]. Покажем, что этот эффект вполне можно описать в рамках упомянутого соответствия.

Рассмотрим элементарный участок луча длиной dl с радиусом кривизны R (рисунок 2). Проследим за компонентами электрического вектора E', E'' в естественной сопутствующей системе координат, осями которой служат касательная к элементу dl , радиус кривизны (главная нормаль) и нормаль к соприкасающейся плоскости (бинормаль).

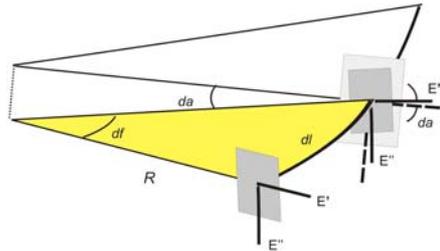


Рис.2. Вращение плоскости поляризации в скрученном луче. dl - элемент лучевой траектории; R - локальный радиус кривизны луча; E' – составляющая электрического вектора по главной нормали к лучу; E'' – составляющая электрического по нормали к соприкасающейся плоскости; da – угол поворота соприкасающейся плоскости; $d\varphi = dl/R$.

Воспользуемся тем, что на любой поверхности тангенциальные компоненты напряженности поля должны быть непрерывны. Поделим дугу dl на большое количество N участков длиной dl/N . Будем считать поле в пределах каждого участка равным полю в начале участка. Тогда составляющие поля в плоскости, нормальной к лучу на границе участка, будут равны

$$E'_{i+1} = \tau_i E'_i \cos\left(\frac{\varphi}{N}\right) = \tau_i E'_i \cos\left(\frac{dl}{RN}\right) \approx \tau_i E'_i \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{dl}{RN}\right)^2\right), \quad (9)$$

$$E''_{i+1} = \tau_i E''_i, \quad (10)$$

где $i = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ - номер участка, а коэффициенты τ_i должны учитывать изменения амплитуды поля вследствие изменений плотности потока энергии через переменное сечение лучевой трубки. Применяя последние формулы последовательно от участка к участку элемента dl , получим, что тангенциальные компоненты поля E' на выходе элемента лучевой трубки связаны с компонентами на входе формулами

$$E'_N \approx E'_0 \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{dl}{RN} \right)^2 \right)^N \prod_{i=0}^{N-1} \tau_i \approx E'_0 \left(1 - \frac{N}{2} \left(\frac{dl}{RN} \right)^2 \right) \prod_{i=0}^{N-1} \tau_i, \quad (11)$$

$$E''_N = E''_0 \prod_{i=0}^{N-1} \tau_i. \quad (12)$$

Устремляя число участков разбиения к бесконечности, получим для компонент поля вдоль главных нормалей и вдоль бинормалей к лучу одинаковые соотношения

$$E'_{l+dl} = \tau E'_l, \quad E''_{l+dl} = \tau E''_l. \quad (13)$$

Это означает, что в криволинейном луче линейно поляризованное колебание сохраняет свою ориентацию по отношению к главной нормали и бинормали в каждой точке луча, если соприкасающаяся плоскость не испытывает поворотов вокруг луча. При кручении соприкасающейся плоскости вокруг луча на угол $d\alpha$ плоскость поляризации поворачивается в сопутствующей системе координат в противоположном направлении на тот же угол, как это показано на рисунке 2. В этом как раз заключается рытовское вращение плоскости поляризации. На отрезке луча длиной l получаем вращение на угол

$$\alpha = \int_0^l d\alpha = \int_0^l \frac{dl}{T}, \quad (14)$$

где T - эффективный «радиус кривизны кручения» луча.

Вращение Рытова оказалось первым замеченным в физике проявлением геометрической фазы. Геометрическая фаза возникает при параллельном переносе в криволинейных пространствах и несет информацию о форме пути, в добавление к динамической фазе, определяемой длиной пути переноса. Понятие геометрической фазы имеет фундаментальный характер и является важным общим понятием физики [17]. В связи с этим приведенный простой вывод формулы Рытова представляется методически полезным.

Заключение

Рассмотренные примеры лишней раз подтверждают, что обращение к принципу соответствия может быть полезным в оптике. Применительно к излучательным переходам атомов соответствие выражается в том, что квантовые акты излучения и поглощения делятся на те же типы, что и типы излучения и поглощения зарядами и токами в классической электродинамике.

С другой стороны, распространение света по лучам геометрической оптики соответствует коротковолновой структуре поля волновой оптики. Благодаря этому можно говорить о геометрических волновых фронтах и о локальных плоских волнах на элементарных участках луча [18]. Поэтому в каждой точке луча можно рассматривать поляризацию векторов поля и составить наглядную картину поворота плоскости поляризации, связывая его с поворотом соприкасающейся плоскости. Если плоскости, которые образованы парами лучей при двух последовательных изменениях направления, повернуты друг к другу, в изменение поляризации луча вносит вклад поворот, легко рассчитываемый с помощью закона Рытова.

Литература

1. Нильс Бор, Избранные научные труды, М: Наука, 1970. («Строение атома», 1923 г.)
2. М.Борн, Атомная физика, М: Мир, 1965.
3. Д.Бом, Квантовая теория, М: Физматгиз, 1961.
4. А.Мессиа, Квантовая механика, т.1, М: Наука, 1978.
5. Физический энциклопедический словарь, т.4, М: Сов.энц., 1965.
6. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Квантовая механика, М: Наука, 1989.
7. А.Эйнштейн, Собрание научных трудов, том 3, М: Наука, 1966.
8. В.Б.Берестецкий, Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский, Квантовая электродинамика, М: Наука, 1989.
9. В.Гайтлер, Квантовая теория излучения, М: ИЛ, 1956.

10. С.Э.Фриш, Оптические спектры атомов, М-Л: ФМЛ, 1963.
11. Физика микромира, М: Сов. энц., 1980.
12. Bahaa E A Saleh, M C Teich, Fundamentals of Photonics, John Wiley&Sons,Inc., New York, 1991.
13. Handbook of Optics, vol.1, (M.Bass,editor in Chief), McGraw-Hill, New-York,1995.
14. Д.И.Блохинцев, Основы квантовой механики, М: Высшая школа,1961.
15. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теория поля, М: Наука, 1988.
16. С.М.Рытов, Докл.АН СССР, 1938, т.18, №4-5,с.263-266.
17. С.И.Виницкий, В.Л.Дербов, В.М.Дубовик, Ю.П.Степановский, УФН,1990, т.160, №6, с.1-31.
18. М.Борн, Э.Вольф, Основы оптики, М: Наука, 1973.

Виды искажений в стереоскопической визуализации

К.А. Гребенюк, В.В. Петров

Применение стереоскопических видеосистем в объемной медицинской визуализации предъявляет повышенные требования к достоверности получаемых в них объемных изображений. В данной работе описаны основные виды пространственных искажений, которые должны быть приняты во внимание при разработке стереоскопической видеосистемы для медицинской визуализации.

Введение

В последнее время в медицине появляется все больше разделов, в которых оказывается необходимо или, по крайней мере, желательно трехмерное представление информации (см. рис. 1). На сегодняшний день самым практичным из всех методов воспроизведения объемных изображений является стереоскопический метод. Однако, пространство изображений, наблюдаемое в стереоскопических видеосистемах (СВС), в общем случае представляет собой деформированную модель пространства предметов.

Для обозначения этих деформаций в современной иностранной литературе используется термин “stereoscopic distortions”. В отечественных научных работах используются такие термины как «стереоскопическая деформация» [1], «деформации пространства» [2], «искажения передачи пространственной модели» [3] и другие. Будем называть такие деформации пространственными искажениями.

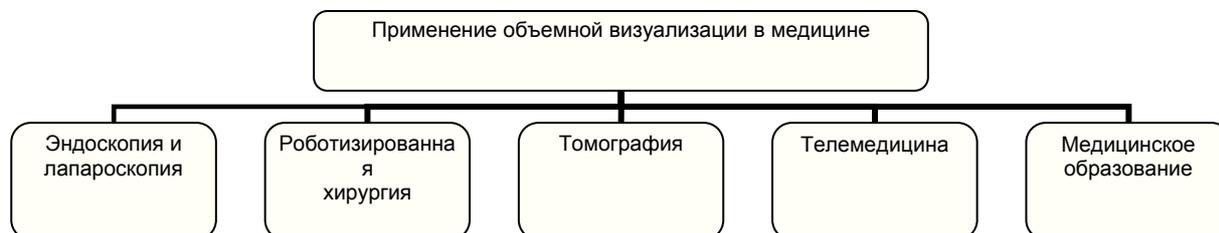


Рис. 1. Области применения объемной визуализации в медицине (действующие и потенциальные).

Целью данной работы стало проведение обзора основных видов пространственных искажений, встречающихся в СВС. В результате анализа отечественных и зарубежных работ по стереоскопии нами было выделено семь основных видов пространственных искажений.

1. Неравенство линейного и продольного увеличений

Данное искажение изучается в [1-16] и присутствует как в СВС с параллельными, так и со сходящимися оптическими осями. Для его описания В.Н. Чуриловским были введены стереоскопическое продольное увеличение и стереоскопическое линейное увеличение по аналогии с величинами из геометрической оптики [7].

В общем случае линейное и продольное стереоскопические увеличения не равны, то есть трехмерный образ объекта, наблюдаемый в СВС, деформирован по сравнению с оригиналом. Степень данной деформации меняется на протяжении глубины объекта и зависит от дистанции наблюдения стереоскопического изображения, что проявляется в растягивании стереоскопического изображения по глубине по мере удаления зрителя от экрана.

2. Нелинейная передача глубины

Стереоскопическое изображение передает глубину пространства предметов непропорционально. Наблюдаемое стереоскопическое изображение растянуто по глубине в предэкранном пространстве и сжато в заэкранном пространстве [11].

Нелинейная передача глубины может привести к ошибочному впечатлению о пространственном расположении объектов, а в случае движения системы стереосъемки – и к неверной оценке скорости [11]. В качестве примера в [11] описана ситуация, когда дистанционно управляемое транспортное средство, на котором установлена система стереосъемки, приближается к некоторому объекту на постоянной скорости. В отличие от истинной скорости, видимая в СВС скорость транспортного средства будет расти по мере приближения к объекту, и это может вызвать неверные действия со стороны оператора.

Данное искажение рассматривается в [8,9,11,13,16] и присутствует как в СВС с параллельными, так и со сходящимися оптическими осями.

3. Деформация сдвига

Данное искажение упоминается в работах [1,6,9,11,13,17] и присуще почти всем СВС. Оно возникает при боковом смещении зрителя вдоль плоскости экрана. При таком смещении зрителя происходит сдвиг наблюдаемого стереоскопического изображения относительно экрана, причем предэкранная часть стереоизображения смещается в том же направлении, что и зритель, а заэкранная часть – в противоположном направлении [11]. Это смещение особенно заметно у наиболее удаленных от экрана участков изображения [11].

Деформация сдвига приводит к неверному впечатлению о пространственном расположении объектов. Другим отрицательным результатом деформации сдвига является ложное движение объектов, наблюдаемое при смещении зрителя относительно экрана.

4. Искажения, вызванные аберрациями объективов камер

Среди аберраций объективов камер, влияющих на качество получаемых при съемке перспективных изображений, наибольшее значения для стереоскопии имеет дисторсия. Влияние дисторсии на наблюдаемое стереоскопическое изображение рассматривается в [9,11-13,18].

Дисторсия нарушает геометрическую правильность перспективных изображений, что приводит к появлению дополнительных горизонтальных и вертикальных параллаксов, не связанных с пространственным расположением снимаемых объектов. Искажение горизонтальных параллаксов приводит при раздельном бинокулярном наблюдении стереопары к деформации наблюдаемого стереоскопического изображения. Появление вертикальных параллаксов затрудняет слитное восприятие стереоскопической картины.

Кроме этого, для СВС имеет значение сферическая аберрация в плоскостях зрачков объектива. Зрачки входа в реальных оптических системах обычно являются изображениями диафрагм, расположенных между линзами оптической системы, а в этом случае в плоскости входного зрачка всегда присутствует аберрация [18]. Сферическая аберрация в центре зрачка приводит, по выражению М.М. Русинова [18], к разрушению центра проекции, в результате чего возникают ошибки в величинах стереоскопических параллаксов. При раздельном бинокулярном наблюдении полученной стереопары эти ошибки приводят к искажениям формы наблюдаемого трехмерного изображения.

5. Вертикальный параллакс

В СВС со сходящимися оптическими осями объективов камер возникают два дополнительных пространственных искажения: вертикальный параллакс и искривление стереоскопического изображения. Рассмотрим механизм их возникновения согласно работам [1,5,11].

При стереосъемке со сходящимися осями плоскости сенсоров двух камер не параллельны друг другу и не сопряжены с плоскостью конвергенции в оптических системах объективов камер.

В результате изображения левого и правого ракурсов предметной сцены получают с переменным линейным увеличением, например, изображения прямоугольника, расположенного в плоскости конвергенции, получают на левом и правом снимках в виде несходственных трапеций [1]. При совмещении таких изображений в общей плоскости наблюдения их сопряженные точки характеризуются ненулевым вертикальным параллаксом и горизонтальным параллаксом, несоответствующим пространственному распределению точек исследуемой сцены. При раздельном бинокулярном наблюдении стереопары ненулевой вертикальный параллакс затрудняет слитное восприятие стереоскопической картины, вызывает зрительное утомление и приводит к снижению величины «стереоскопической разрешающей способности» [18].

Вертикальный параллакс в СВС со сходящимися осями рассматривается в работах [1,3,5,9,11-13,15,19,21-23]. Общепринято мнение, что в СВС вертикальный параллакс должен отсутствовать, или, хотя бы, быть сведен к минимуму.

6. Искривление стереоскопического изображения

Ошибочный горизонтальный параллакс, возникающий при стереосъемке со сходящимися осями, при раздельном бинокулярном наблюдении приводит к искривлению наблюдаемого стереоскопического изображения. Искривленными воспринимаются все предметные плоскости, параллельные плоскости конвергенции, причем степень искривления увеличивается по мере удаления плоскостей от камер

системы съемки [3]. В [3] было доказано, что в наблюдаемом стереоскопическом изображении данные плоскости имеют вид поверхностей второго порядка.

Искривление стереоскопического изображения является существенной помехой, как для дистанционного управления, так и для трехмерной медицинской визуализации [13]. Данное искажение и пути его устранения исследуются в работах [1,3,8,9,11-13,19-25].

Часто для устранения вертикального параллакса и искривления стереоскопического изображения рекомендуют использовать стереосъемку с параллельными осями объективов камер. Другими способами коррекции, позволяющими сохранить съемку со сходящимися осями, являются: оптимизация параметров системы съемки, прежде всего, уменьшение угла конвергенции и увеличение фокусного расстояния [11,25], программная коррекция получаемых перспективных изображений [9,12,13] и оптическая компенсация искажений при воспроизведении стереоскопического изображения [21-24].

7. Кулидность

Одним из существенных искажений стереоскопического изображения является наличие кулидности, то есть восприятие пространства в виде ряда раздельно воспринимаемых плоскостей, расположенных на определенных расстояниях от зрителя [3]. В этом случае наблюдаемые объекты кажутся плоскими, но при этом расположенными на различном удалении от зрителя [10]. Данное искажение анализируется в [3,6,10,26].

Исследованию кулидности посвящена четвертая глава диссертации А.Г. Болтянского [3]. Согласно А. Г. Болтянскому, основной причиной кулидности является ограниченность разрешающей способности системы стереоскопической съемки. Из-за конечной разрешающей силы этой системы «изменение параллаксов, обеспечивающих глубинное восприятие, происходит не непрерывно, а дискретно, изменяясь скачком на величину минимального приращения параллакса» [3]. При этом количество N раздельно передаваемых планов в стереоскопическом изображении определяется величинами параллакса бесконечности P_∞ и минимального приращения параллакса ΔP [3]:

$$N = \frac{P_\infty}{\Delta P}.$$

Минимальное приращение параллакса ΔP определяется разрешающей силой системы съемки [3]. Таким образом, для устранения кулидности необходимо применение пленки (или ПЗС-матрицы) и оптики с максимальной разрешающей способностью. В первом приближении разрешающая сила системы стереосъемки должна быть удвоенной по сравнению с разрешающей силой, принятой для плоскостного кино [3].

В [10] L. Lipton проводит обзор основных причин кулидности, упоминаемых в англоязычной научной литературе. В качестве таких причин различными авторами называются: (а) превышение базиса съемки глазным базисом зрителя; (б) использование при съемке объективов с большим фокусным расстоянием (усиливают перспективу); (в) отсутствие возможности обзора объекта с разных сторон.

Выводы

Таким образом, в данной работе проведен обзор основных видов пространственных искажений, встречающихся в СВС. Краткий итог проведенного обзора представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Название искажения	Наличие искажения при съемке		Влияние искажения на качество объемного изображения	Возможность устранения искажения
	с параллельными осями	со сходящимися осями		
1. Неравенство увеличений	+	+	искажение пропорций	+/-
2. Нелинейность глубины	+	+	ошибки в оценке дистанции и в оценке скорости	+/-
3. Деформация сдвига	+	+	ошибки в оценке дистанции, ложное движение	+/-
4. Искажения из-за аберраций	+	+	искажение формы объекта	+
5. Вертикальный параллакс	-	+	утомление, двоение, снижение точности оценки дистанции	+
6. Искривление изображения	-	+	искажение формы объекта	+
7. Кулидность	+	+	недостаточное ощущение	+

			глубины	
Обозначения: «+» - имеется; «-» - отсутствует; «+/-» - теоретически имеется, но на практике трудновыполнимо.				

Литература

1. Валуя Н.А. Стереоскопия. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 379 с.
2. Тудоровский А.И. Теория оптических приборов. – Ч. 2. – М.; Л.: АН СССР, 1952. – 568 с.
3. Болтянский А.Г. Исследования искажений передачи пространственной модели в стереокино: Автореф. канд. дисс. – М.: НИКФИ, 1956. – 14 с.
4. Валуя Н.А., Окунев Л.Я. // Труды НИКФИ. – 1948. – Вып. 9. – С. 53-70.
5. Иванов Б.Т. Стереоскопическая техника. – М.: Искусство, 1956. – 216 с.
6. Стереоскопия и ее применение / Н.А. Валуя, Л.В. Савицкая, В.В. Кондрашевский и др. / Под ред. Б.А. Аничкина, И.Г. Винницкого. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1989. – 244 с.
7. Чуриловский В.Н. Теория оптических приборов. – М.-Л.: Машиностроение, 1966. – 564 с.
8. Diner D.B. // IEEE Trans. on Systems, Man and Cybernetics. – 1991. – Vol. 2. – P.1053-1058.
9. Lacotte B. // Tech. report No.95-31. – Quebec: INRS-Telecommunications, University of Quebec, 1995. – 37 p.
10. Lipton L. Foundations of the Stereoscopic Cinema: A study in depth. – New York: Van Nostrand Reinhold Publishing, 1982. – 325 p.
11. Woods A., Docherty T., Koch R. // Proc. SPIE. – 1993. – Vol. 1915. – P. 36-48.
12. Yang Ch. H. // Tech. report No.95-12. – Quebec: INRS-Telecommunications, University of Quebec, 1995. – 32 p.
13. Hill S. L. Scalable Multi-view Stereo Camera Array for Real World Real-time Image Capture and Three-dimensional Displays: MSc thesis, Program in Media Arts and Sciences. – Massachusetts Institute of Technology, 2004. – 75 p.
14. Alpaslan Z., Sawchuk A. Multiple Camera Image Acquisition Models for Multi-view 3D Display Interaction // Proc. of IEEE 6th Workshop Multimedia Signal Processing. – Siena, 2004. – P. 256-262.
15. Ariyaeinia A.M. Distortions in stereoscopic displays // Proc. SPIE. – 1992. – Vol. 1669. – P. 2-9.
16. Son J.-Y., Gruts Y., Chun J., et al. // Opt. Eng. – Vol. 41. – No.3. – P.680-685.
17. Щекочихин В.С. // ЖНиПФик. – 1964. – Т. 9. – № 4. – С. 304-317.
18. Русинов М.М. Инженерная фотограмметрия. – М.: Недра, 1966. – 248 с.
19. Hodges L.F., McAllister D. F. // Optical Engineering. – 1990. – Vol. 29. – No.8. – P. 973-976.
20. Saunders B.G. // Applied Optics – 1968. – Vol. 7. – No.8. – P. 1499-1504.
21. Гребенюк К.А., Петров В.В. // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104. – №4. – С. 698-703.
22. Grebenyuk K.A., Petrov V.V. // Journal of the Society for Information Display. – 2008. – Vol. 16. – Issue 8. – P. 795-801.
23. Гребенюк К.А., Петров В.В. Способ воспроизведения стереоскопического изображения от видеокамер со сходящимися осями / Патент РФ № 2340116. – РОСПАТЕНТ, 2008.
24. Гребенюк К.А., Петров В.В. Способ и устройство для получения стереоскопических видеоизображений / Патент РФ № 2350042. – РОСПАТЕНТ, 2009.
25. Diner D., von Sydow M. // Tech. report No.87-1, Rev.1. – Washington: NASA, 1988. – 60 p.
26. K. Masaoka, A. Hanazato, M. Emoto, et al. // Journal of Electronic Imaging. – 2006. – Vol. 15. – No.1. – P. 013002-1-013002-12.

Нанотерапия. Начальный этап

Б.А. Медведев, И.Ю. Янина, Е.К. Волкова, С.А. Савонин

Обсуждаются возможности повышения эффективности методов фотодинамической терапии при использовании магнитоуправляемых наночастиц в качестве контейнеров нового поколения фотосенсибилизаторов.

Введение. Фотодинамическая терапия рака до возникновения нанотехнологий (1904 ÷ 1998)

Первый сеанс фотодинамической терапии был проведен в 1903 году в Германии профессором Мюнхенского университета Г. Таппайнером и его коллегами. Тогда же был введен и термин "фотодинамическое действие". Начало было положено в 1897 году студентом того же университета Оскар Рааб, обнаружившего, что микроорганизмы, помещенные в раствор красителя акридинового оранжевого, гибнут на солнечном свете. Потом оказалось, что фототоксическим действием обладают и некоторые другие вещества, в частности эозин, ярко-розовый флуоресцирующий краситель. Первых пациентов с базальноклеточным раком кожи лица лечили следующим образом: пораженные места просто смазывали раствором эозина и затем облучали светом дуговой лампы. Незадолго до этого (1887 г.) датский физиотерапевт Нильс Финзен (Niels Finsen) занимался лечением кожных болезней (волчанка (lupus vulgaris), проказа и т.п.) с воздействием "химических" лучей (ультрафиолетовые лучи). Для получения концентрированного света Н. Финзен использовал устройство с ярким источником света - дуговой лампой, системой линз для фокусировки луча и рубиновым фильтром для фильтрации света. Таким

образом, излучаемый спектр находился в пределах 0.64-0.68 нм с предполагаемой мощностью излучения около 5 -10 мВт [1, 2].

К концу века в результате анализа большого объема экспериментальных и клинических материалов были сформулированы основные требования к наиболее эффективному фотосенсибилизатору (включающие токсические и фармакокинетические, фотофизические и химикотехнологические критерии) [1, 2]:

- низкая токсичность в терапевтических дозах;
- высокая селективность накопления в тканях злокачественных новообразований и быстрое выведение фотосенсибилизатора из организма;
- сильное поглощение в спектральном диапазоне, где биологические ткани имеют наибольшее пропускание;
- оптимум между величинами квантового выхода флуоресценции и квантового выхода образования синглетного кислорода (интерконверсия);
- высокий квантовый выход образования синглетного кислорода;
- доступность получения или синтеза;
- однородный химический состав;
- хорошая растворимость в воде или в разрешённых для внутривенного введения жидкостях и кровезаменителях;
- стабильность при световом воздействии и хранении.

Одним из основных ограничивающих распространение ФДТ эффектов является малая глубина проникновения используемого в ФДТ света в биоткань. Современные препараты имеют спектр фотодинамического воздействия с максимумами в области 620÷690 нм. Проницаемость биологических тканей в этом диапазоне не максимальна. Максимальная проницаемость тканей находится в области 750÷1500 нм и соответствует диапазону генерации эффективных, надёжно работающих и доступных лазеров. Создание и внедрение фотосенсибилизаторов, обеспечивающих эффективную генерацию синглетного кислорода в этой области спектра, могло бы существенно расширить сферу применения ФДТ. Однако поскольку длина волны люминесценции синглетного кислорода составляет 1280 нм, длина волны возбуждения взаимодействующего с кислородом красителя должна быть несколько ниже этой длины волны, чтобы эффективно генерировать синглетный кислород [3]. В настоящее время проводится направленный поиск «длинноволновых» фотосенсибилизаторов среди производных хлоринов, бактериохлоринов, пурпуринов, бензопорфиринов, тексафиринов, этиопурпуринов, нафтали- и фталоцианинов. При этом особый интерес представляют фотосенсибилизаторы, обладающие способностью не только быстро накапливаться в опухолях, но и с высокой скоростью распадаться. Самые популярные отечественные фотосенсибилизаторы: производные гематопорфирина (HpD), фотосенс (Photosense) (Г.Н. Ворожцов), фотогем (Photohem) (А.Ф. Миронов), фотодитазин, фотофрин, радахлорин, фотосан [1]. На сегодняшний день, длины волн поглощения эффективных фотосенсибилизаторов, используемых в ФДТ, лежат ниже 760 нм [3].

Нанотерапия. Начальный этап (2000÷2009).

Нанобиотехнологии достаточно быстро нашли своё применение в медицине и косметологии при осуществлении специфического подхода в диагностике и терапии заболеваний. Исследования в области нанобиотехнологий включают в себя, как изучение основных механизмов взаимодействия света с клетками, тканями, экзогенными молекулами и наночастицами, так и разработку методик лабораторных и клинических испытаний. Нанобиотехнология изучает широкий спектр явлений и процессов, включая, как оптические, фототепловые, фотохимические, биохимические и иммунологические, а так же находит применение для диагностических исследований на уровне одиночных клеток и терапии поражённых тканей и органов [4].

Направления исследований в этой области связаны с:

- использованием явления плазмонного резонанса наночастиц;
- изучением влияния форм и размеров наночастиц на фармакинетику;
- поглощательными, рассеивающими, флуоресцентными, фототепловыми, фотодинамическими и фотокаталитическими процессами;
- изучением взаимодействия излучения импульсного и непрерывного лазера и рентгеновского излучения с наночастицами и клетками/тканями;
- возможным применением фотонанотермолиза [5-7];
- разработкой биодатчиков [8] и направленной доставкой макромолекул/наночастиц к опухолевым клеткам и тканям;
- изучением и производством углеродных нанотрубок, кварцевых и золотых наносфер, липосом и т.п. [8-14].

Уникальные преимущества даёт сочетанное применение в диагностических целях наночастиц с оптическими технологиями, такими как цитометрия *in vivo*, разрешенная во времени конфокальная лазерная КР-микроскопия, технология флуоресцентной *in situ* гибридизации, флюоресценция, основанная на переносе резонансной энергии при полном внутреннем отражении, наноскопия и растровая микрорадиографическая микроскопия [15- 22].

Нанофотоника представляется многообещающим подходом, актуальным для будущих исследований в области визуализации тканей и клеток, спектроскопии, фототерапии и лазерной хирургии.

Начальный этап развития нанотерапии связан с многочисленными исследованиями многофункционального применения наночастиц в онкологии. Актуально не только создание нового класса наноструктурированных фотосенсибилизаторов, но и тот факт, что одни и те же частицы могут быть использованы, как в роли пассивных лекарственных препаратов (например, цитостатиков и радиофармпрепаратов), так и для активной (управляемой) доставки антираковых препаратов к злокачественным клеткам и для магнитной наногипертермии [23].

Альтернативным методом ФДТ для локального разрушения раковых клеток является развиваемая в последнее время технология ИК лазерного фототермолиза на основе золотых плазмонно-резонансных наноболочек и наностержней [6]. Проведенные эксперименты позволили разработать технологии управляемого лазерного фототермолиза, при изменении плазмонного резонанса, концентрации наночастиц, выбором режимов лазерного воздействия (плотностью мощности, непрерывный или импульсный с определенной скважностью).

Проведены сравнительные исследования особенности ИК лазерного нагрева раствора золотых плазмонно-резонансных наночастиц (модель дискретной среды) и раствора фотосенсибилизатора (непрерывная среда). Обнаружено, что при импульсном лазерном фототермолизе на основе золотых плазмонно-резонансных наноболочек и наностержней можно достигнуть существенно большей локальности нагрева, при которой окружающая среда остается холодной. В режиме непрерывного лазерного облучения использование наночастиц и молекул фотосенсибилизатора приводят к сравнимым результатам [6].

Направления исследований в области нанотерапии:

1. Создание нового поколения фотосенсибилизаторов – нанофотосенсибилизаторы [9-12, 24, 25]
2. Пассивная доставка лекарственных препаратов

Избирательное поступление препарата непосредственно в опухоль и направленное воздействие на нее позволяет значительно снизить побочное действие на нормальные клетки и максимально увеличить терапевтический эффект лекарственного средства. Данную ситуацию кардинальным образом может изменить применение наноструктурированных противоопухолевых препаратов. Из-за особенности образования новых сосудов в опухоли они проницаемы для наночастиц размером около 100 нм. Одним из путей увеличения селективности накопления лекарственных веществ в опухоли является использование препаратов, инкапсулированных в биологически совместимые носители. Другим направлением повышения эффективности лекарственной терапии опухолей является увеличение избирательности действия на опухолевые клетки новых препаратов и использование современных фармацевтических технологий для разработки систем регулируемого транспорта хорошо известных противоопухолевых соединений. С этой целью широко изучаются коллоидные системы такие, как микрокапсулы, микросферы, наночастицы, жировые эмульсии, мицеллы, макромолекулярные комплексы и липосомы. Подобные наносистемы способны увеличить растворимость и стабильность лекарственного вещества, повысить избирательность противоопухолевого действия за счет адресной доставки препарата в пораженный орган [26-31].

3. Активная доставка лекарственных препаратов

В связи с этим актуальны разработки в качестве контейнеров лекарственных препаратов магнитных наночастиц, с помощью которых, (во внешнем магнитном поле), возможна дистанционная адресная доставка терапевтических агентов к пораженным злокачественными опухолями органам и тканям [32, 33]. В настоящее время синтезирован широкий спектр магнитных наночастиц на основе металлов Co, Fe, Ni, оксидов железа, ферритов $MgFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $LiFe_5O_8$, а также CoPt, FePt, MnAl, $SmCo_5$, $Fe_{14}Nd_2B$ (см. Табл. 1) [13, 14, 26, 34, 35].

Работы по созданию магнитных носителей лекарственных препаратов проводятся в настоящее время в трех направлениях:

1. получение магнитного носителя и лекарственного вещества инкапсулированного в различные оболочки, а также липосомы [36];
2. полимерная оболочка (декстран, декстрины и др.) формируется на поверхности магнетита, на которой далее фиксируется лекарственное вещество [37];

3. «прямая посадка» (адсорбция, капиллярная конденсация и т.д.) лекарственного вещества на поверхность магнитного носителя [38].

Магнитная анизотропия наночастиц обусловлена, по крайней мере, тремя составляющими: магнитокристаллической анизотропией, анизотропией формы и поверхностной анизотропией. Суперпарамагнитное состояние наночастиц возникает при их переходе из многодоменного в однодоменное состояние, которое характеризуется тем, что при уменьшении диаметра наночастиц до некоторого критического значения, (например, 128 нм для Fe_3O_4 , 166 нм для $\gamma-Fe_2O_3$ и 14 нм для Fe), для магнитности насыщения требуются значения напряженности магнитного поля ~ 1 кЭ, что на три порядка ниже аналогичных величин, требующихся для наблюдения явления насыщения намагниченности макрообразцов.

4. Разработка новых классов радионуклеотидов

Наночастицы открывают перспективы для повышения эффективности направленного транспорта радионуклидов в зону патологического процесса, а использование новых классов радионуклидов позволяет повысить степень поражения опухолевых клеток. Кроме того, радионуклиды обеспечивают уникальную возможность слежения за связью радиофармацевтических препаратов (РФП) с носителем, распределением их в организме и фармакологическими характеристиками

Таблица 1.
Разновидности наночастиц

Неорганические (e.g. SWCNT)	Органические (e.g. FITC, Cy5)
металлические (e.g. Au, Pt, Ag)	дендримерный полимер
полупроводниковые (квантовые точки)	матричный полимер
суперпарамагнитические	перфторуглероды

Перспективным для этих целей являются альфа излучающие РФП на основе наночастиц (например, нанокolloиды, карбоновые нанотрубки, фуллерены и дендримеры). Наночастицы могут подвергаться химической модификации путем присоединения к ним специфических пептидов, моноклональных антител, иных низкомолекулярных и высокомолекулярных химических соединений для векторной (адресной) доставки радионуклидов в опухолевые клетки – мишени. В этом контексте представляются актуальным использование в клинической онкологии для лечения больных с радиочувствительными опухолями (рак молочной железы, пищевода, почки и др.) РФП, содержащего радиоактивный изотоп ^{59}Fe (бета-излучение), выпускаемым в виде таблеток с наведенной активностью 0,8 мкКи (Кюри) на одну дозу, что является значительно ниже допустимого облучения окружающих большого людей [39].

5. Сочетанное действие магнитной наногипертермии и нанотерапии

Актуальность применения методов магнитной нанотерапии и магнитной наногипертермии объясняется решением главной проблемы классической ФДТ – небольшая глубина действия. Данные методы применяют для глубоко залегающих опухолей. Однако, магнитная доставка лекарственных препаратов в том виде, в котором она существует на сегодняшний день, большей частью, применима к хорошо изученным опухолям, в то время как лечение метастазированных новообразований и небольших опухолей на ранних стадиях развития все еще остается нерешенной задачей.

Особенности размера и формы наночастиц оказывают существенное влияние на оболочку клетки и ее проницаемость, представляющую собой наиболее важный элемент для терапии или уничтожения (посредством локальной гипертермии) раковых клеток. Покрытие декстраном препятствует опсонизации магнитных наночастиц клетками ретикулоэндотелиальной системы при введении их в кровотоки. Поверхностная модификация полиэтиленгликоля (ПЭГ) снижает поглощение наночастиц макрофагами и благодаря наличию полярных и неполярных группировок способствует эффективному проникновению через мембрану клетки. Альтернативным вариантом достижения биосовместимости является заключение наночастиц в фосфолипидный бислои, обеспечивающий эффективное связывание с клеточной мембраной, создание магнитоуправляемых липосом. Потенциальными преимуществами использования липосом в системах целевой доставки являются предотвращение локального разведения лекарств и ограничение их взаимодействий с биологической средой, в которую они введены. В зависимости от требуемых целей можно модифицировать поверхность наночастиц таким образом, что они будут либо преимущественно подвергаться эндоцитозу клеткой, либо встраиваться в мембрану и исполнять роль клеточного рецептора для конкретного терапевтического агента [26].

6. Лекарственная хромотерапия злокачественных новообразований с использованием фотодинамической нанотерапии

Важной областью исследований представляется хроноterapia рака, заключающаяся в воздействиях на клетки в разные этапы клеточного цикла [40-42].

Остается без ответа многие вопросы касательно применения наночастиц, и в особенности их токсичность. В настоящее время практически отсутствуют данные по оценке генотоксического действия наноматериалов *in vivo* [43-47].

Возможность генотоксической активности связана с рядом особенностей наноматериалов: высокой проницаемостью на организменном, органном, тканевом и клеточном уровнях; индукцией свободных радикалов, в том числе активных форм кислорода и азота повреждением цитоскелета; способностью некоторых НМ преодолевать кариолемму и располагаться в ядре клетки; конъюгацией с ДНК.

Вызывает естественную озабоченность использование фуллерена и его производных в качестве носителей лекарственных препаратов или капсул, содержащих магнитные наночастицы (Рис. 1). Как отмечается, в еще ранних работах по исследованию интоксикации фуллеренов были получены данные, о его неблагоприятном влиянии на эмбриоз у мышей, а также о его мутагенном воздействии на дрожжи и дрозофилу. Цитотоксичность фуллеренов объясняют индукцией ими процессов перекисного окисления. В частности наноагрегаты фуллерена в воде оказывали цитостатический эффект на фибробласты кожи человека, клетки легочной карциномы человека (HeG2) и астроциты.

Наличие ненасыщенных связей у фуллерена обуславливает его высокую реакционную способность, ведущую к образованию связей с белками и нуклеиновыми кислотами. В отчете Научного комитета по новым рискам для здоровья (SCENIHR) Европейской комиссии (2006) и «Руководстве по рискам нанотехнологий» Международного совета руководства рисками (2006) высказано предложение, что в результате таких реакций могут возникать уникальные вредные эффекты, никогда прежде не наблюдавшиеся *in vivo*.



Рис. 1. Время удержания в крови наночастиц оксидов железа в зависимости от их размеров [24]

В заключении авторы выражают искреннюю благодарность профессору, д.ф.-м.н. В.В. Тучину за интерес к работе и ценные замечания.

Литература

1. Б.А. Медведев, М.М. Стольниц, И.Ю. Янина // Сборник SFM'08. Оптические технологии в биофизике и медицине X, под. Ред. В.В. Тучина. Proc. SPIE. 6536. 2009. Т. 10. С.223-234.
2. А.Ф. Миронов // Соровский образовательный журнал. 1996. №8. С.32-40.
3. В.С. Wilson and M.S. Patterson // Phys. Med. Biol. 2008. Vol.53. pp.61–109.
4. V.V. Tuchin, R. Drezek, S. Nie and V.P. Zharov (Guest Editors) // J. Biomed. Opt. 2009. Vol. 14. No2. pp. 021001-021017.
5. В. Khlebtsov, V. Zharov, A. Melnikov, V. Tuchin, and N. Khlebtsov // Nanotechnology. 2006. Vol.17. pp. 5167-5179.
6. I.L. Maksimova, G.G. Akchurin, B.N. Khlebtsov, G.S. Terentyuk, G.G.Jr. Akchurin, I.A. Ermolaev, A.A. Skaptsov, E.P. Soboleva, N.G. Khlebtsov, V.V. Tuchin // Med Laser. 2007. Vol.22. pp. 199-206.
7. G.S. Terentyuk, G.N. Maslyakova, L.V. Suleymanova, N.G. Khlebtsov, B.N. Khlebtsov, G.G. Akchurin, I.L. Maksimova, and V.V. Tuchin // J. Biomed. Opt. 2009. Vol. 14. No2. pp.021016-1-8.
8. Vo-Dinh Tuan. Nanotechnology in Biology and Medicine: Methods, Devices, and Applications. London. CRC Press. 2007. p. 792
9. Waynant R.W. Lasers in medicine. London. CRC Press. 2001. p. 335
10. Amiji M.M. Nanotechnology for Cancer Therapy. London. CRC Press. 2006. p. 817.
11. Hoffman E. J. Cancer and the Search for Selective Biochemical Inhibitors. London. CRC Press. 1999. p. 560.
12. Severian D. Polymeric Biomaterials (Second Edition, Revised and Expanded). New York, Marcel Dekker. 2001. p. 1184

13. Schwarz J.A., Contescu C.I., Putyera K. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. New York. Taylor & Francis. 2008. p. 4014.
14. Mycek Mary-ann, Pogue B.W., Mycek Mycek. Handbook Of Biomedical Fluorescence. London. CRC Press. 2003. p. 688.
15. . G. Terentyuk, G. Maslyakova, L. Suleymanova, V. Borodulin, Yu. Dudakova, N. Khlebtsov, B. Khlebtsov, G. Akchurin, I. Maksimova, V. Tuchin // Proc. of SPIE. 2009. Vol. 7280. 728005-1-9.
16. E.I. Galanzha, M.S. Kokoska, E.V. Shashkov, J.-W. Kim, V.V. Tuchin, and V.P. Zharov // J. Biophoton. 2009. Vol.2. pp. 528-539.
17. V.V. Tuchin, A. Tarnok, and V.P. Zharov (Guest Editors) // J. Biophoton. 2009. Vol. 2. No. 8-9. pp. 457-547.
18. Tuchin V.V. (ed.), Handbook of Photonics for Medical Science, CRC Press, Taylor & Francis Group. London. 2010.
19. Tanev S., Sun W., Pond J., and Tuchin V.V., FDTD simulation of light interaction with cells for nanobiophotonics: diagnostics and imaging, Chapter 1 in Handbook of Photonics for Medical Science, Valery V. Tuchin. ed. CRC Press. Taylor & Francis Group. London. 2010. pp. 3-45
20. Tanev S., Sun W., Pond J., Tuchin V.V., Zharov V.P., Optical Imaging of Cells with Gold Nanoparticle Clusters as Light Scattering Contrast Agents: A Finite-Difference Time-Domain Approach to the Modeling of Flow Cytometry Configurations, in Advanced Optical Cytometry: Methods and Disease Diagnoses, Valery V. Tuchin, ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. 2010
21. V.P. Zharov, E.I. Galanzha, E.V. Shashkov, Jin-Woo Kim, N.G. Khlebtsov, and V.V. Tuchin // J Biomed Opt. 2007. Vol.12. No5. 051503.
22. E.I. Galanzha, E.V. Shashkov, V.V. Tuchin, V.P. Zharov // Cytometry. 2008. Vol.73. pp.884-894.
23. И.В. Решетов, С.С. Сухарев / Материалы второго Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в медицине: Онкология и кардиология. 2009. секц. 16. С. 644-645.
24. В.Б. Лощёнов, А.А. Стратонников и др. / Материалы первого Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в онкологии. 2008. Т.2. секц. 10. с.252-253.
25. Г.А. Меерович, В.Б. Лощёнов и др / Материалы второго Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в медицине: Онкология и кардиология. 2009. секц. 16. С. 640-642.
26. А.А. Игнатъев, Б.А. Медведев // Гетеромагнитная микроэлектроника. Гетеромагнитная микро и наноэлектроника и система информационной безопасности. Сборник научных трудов. Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та, 2009. вып.6. С. 150-176
27. И.Г. Меерович, Г.А. Меерович и др / Материалы первого Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в онкологии. 2008. Т.2. секц. 10.1. с.416-418.
28. И.Г. Меерович, Г.А. Меерович и др. / Материалы первого Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в онкологии. 2008. Т.2. секц. 10.1. с. 434-435.
29. А.Ю.Барышников, Л.М.Борисов, Г.Н. Ворожцов и др. // Патент РФ №2257898 от 10 августа 2005 г. с приоритетом от 22 марта 2004 г.
30. В.Р. Музыкантов / Материалы второго Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в медицине: Иммунобиологические препараты и адресная доставка лекарств. 2009. секц. 15. С. 586-588.
31. А.М. Дыгай, А.В. Артамонов, Е.И. Верещагин, П.Г. Мадонов / Материалы второго Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в медицине: Иммунобиологические препараты и адресная доставка лекарств. 2009. секц. 15. С. 607-609.
32. П.И. Никитин, П.М. Ветошко, М.П. Никитин, Т.И. Ксенович // Материалы первого Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. 2008. Т.2. секц. 7. с. 91-101.
33. К.Г. Добрецов, В.Ю. Афонькин, А.К. Кириченко, В.П. Ладыгина, С.В. Столяр, О.А. Баюков, А.В. Сипкин // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2009. Т.147. №6. С.693-695
34. О.А. Кривко, Н.В. Классен, и др. / Материалы первого Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в онкологии. (rusnanoforum08.lco.ru/sadm_files/disk/Docs/3/101/005.pdf)
35. А.М. Михайлов, О.С. Васильева // Бюллетень СО РАМН. 2008. Т.3. №131.
36. T.T. Shen, A.Jr. Bogdanov, A. Bogdanova et al. // Bioconjung. Chem. 1996. Vol.7. No3. pp.311-316.
37. Н.А. Брусенцов, В.В. Гогосов, М.В. Лукашевич // Хим.-фарм. Журн. 1996. Т.30. №10. С.48-53.
38. А. Брусенцов / Автореферат дис. докт. фарм.наук. Москва. 1997
39. А.Ф. Цыб / Материалы первого Международного форум по нанотехнологиям. Научно-техническая секция. Нанотехнологии в онкологии. (rusnanotech08.rusnanoforum.ru/sadm_files/disk/Docs/1/.../16.pdf)
40. Ефимов М.Л., Васильева Г.С., Коваленко В.Р. Имангалиева Н.Т. Суточная хронобиология и хроноterapia опухолей. Алма-Ата: Казахстан. 1985.126 с.
41. Нейштадт Э.Л. Бланк М.А., Кочнев В.А. и др. Актуальные проблемы экспериментальной химиотерапии опухолей. Черногловка, институт физики АН СССР. 1980. с.162-164
42. Зидермане А.А. Некоторые вопросы хронобиологии и хрономедицины. Рига: Зинатне. 1988. 114 с.
43. Е.Е. Okon, D. Pulikan, А.Е. Pereverzev, В.Н. Kudriavtsev, P. Zhale // Tsitologia. 2000. Vol.42. No.4. pp.358 -366
44. А.В. Колесниченко, М.А. Тимофеев, М.В. Протопопова // Российские нанотехнологии. 2008. Том 3. № 3-4. С.54-61.
45. З.И. Жолдакова, О.О. Сеницына / Международный форум по нанотехнологиям. 3-5.12.08. Сборник тезисов, докладов, научно-технологических секций, Москва. 2008. Т.2. С.368-370

46. Л.П. Сычева. / Международный форум по нанотехнологиям. 3-5.12.08. Сборник тезисов, докладов, научно – технологических секций, Москва. 2008. Т.2. С.376-378.
47. Ф.И. Ингель, Л.В. Ахальцева и др. / Международный форум по нанотехнологиям. 3-5. 12. 08. Сборник тезисов, докладов, научно- технологических секций, Москва. 2008. Т.2. С.149.

АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК КАК СРЕДСТВО МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНОГО ОБЩЕНИЯ. КОММЕРЦИАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Первый опыт англо-русского словаря терминов биофотоники

С. В. Еремина, А. Б. Правдин

The dictionary [Еремина С.В., Правдин А.Б. Англо-русский словарь-справочник терминов биофотоники: Учеб. пособие. – Саратов: «Новый ветер», 2008. –80с.] contains about 3000 terminology units of biophotonics, encompassing fundamental concepts of the disciplines of scientific cycle including basic phenomena, processes, techniques, equipment, tools, etc.

All terminology units are provided with phonetic transcription.

The present edition has been developed for students of specialization “biochemical physics”, “medical physics”, “physics”; postgraduate students for candidate examination preparing; masters’ degree English language course for efficient acquisition the literature in English and students of qualification “translator in the area of professional communication”. This dictionary would also be helpful both for scientists working in the field of biophotonics and researchers dealing with related areas of science, teachers of English, translators of scientific literature, editorial staff of scientific editions, experts of terminology, etc.

Введение

По мнению автора редакторской статьи издания Biomedical Photonics Handbook, биофотоника представляет собой «область исследования, сформировавшуюся на стыке нескольких наук, таких как химия, физика и биология» [1]. Ее развитие было ознаменовано тремя научными и индустриальными революциями XX века, а именно – квантовой теорией, промышленной революцией и достижениями в геномной инженерии. Последние два десятилетия отмечены интенсивным развитием биофотоники, появлением новых методов и инструментов исследования, расширением границ области исследования, внедрением достижений других научных областей. Все это нашло отражение в лексике биофотоники.

Каждая отрасль науки вырабатывает свою терминологию в соответствии с методологией, предметом и методом исследования. Поскольку биофотоника возникла на стыке ряда научных направлений, то логично предположить, что на формирование системы терминов данной области исследования влияние оказывалось со стороны терминологии нескольких естественно-научных дисциплин, включая такие, как химия, физика, биология, биохимия, биофизическая химия, оптическая физика, фотобиология и другие [2]. На рис.1. схематично изображены некоторые связи понятийного поля биофотоники с понятиями смежных естественнонаучных областей.

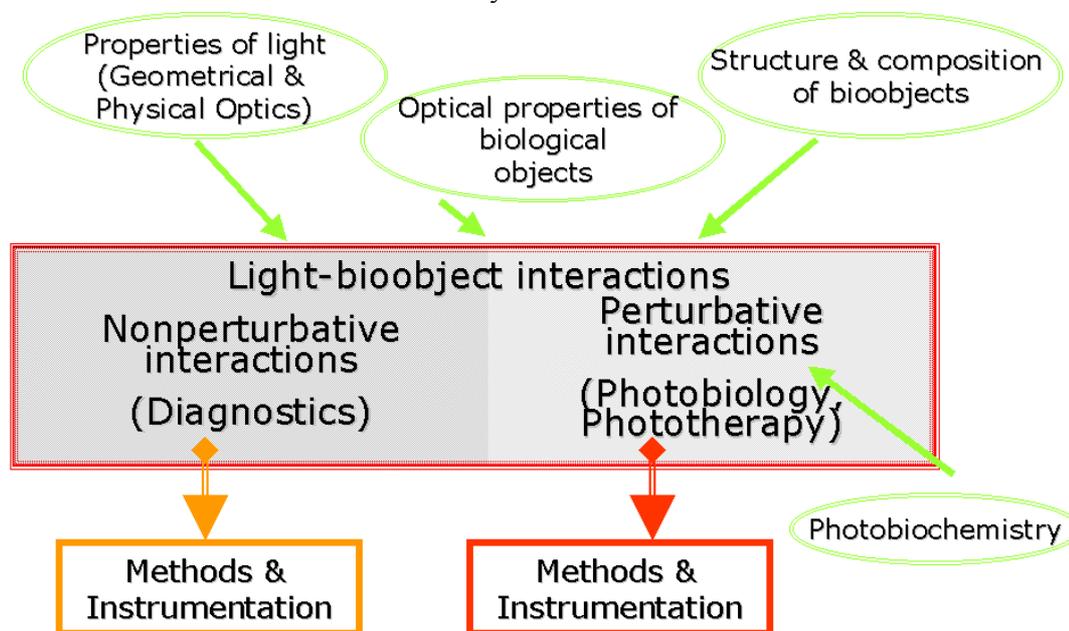


Рис. 1. Понятийные связи биофотоники (Light-bioobject interactions) с некоторыми смежными естественнонаучными областями.

Несмотря на то, что рассматриваемый словарь носит название «Англо-русский словарь-справочник терминов биофотоники», не все описываемые в словаре лексические единицы можно строго отнести к терминам. Лексический состав биофотоники характеризуется гетерогенностью: составные цепочки терминов (имя существительное + имя существительное) часто содержат известные термины из других дисциплин естественнонаучного цикла, значение которых в данной области могло быть, как сохранено,

так и переосмыслено в связи с понятийным аппаратом биофотоники. В большинстве случаев значение таких словосочетаний имеет тенденцию к фиксированной воспроизводимости в речи в данной области знаний и, чаще всего, не выводимо из отдельных компонентов рассматриваемой терминологической единицы. Авторами предлагается тот вариант перевода составных терминологических цепочек, который получил распространение в специальной литературе по биофотонике на русском языке. Например, при переводе составного термина *frequency domain technique* не следует переводить последовательно компоненты словосочетания и складывать значения отдельных слов в составную лексическую единицу в языке перевода, а приводить уже существующий в языке перевода составной термин, обозначающий соответствующее понятие, а именно - *фазово-модуляционный метод* [3 - 8, 12].

Поскольку ряд терминов, характеризующихся частотностью в терминосистеме биофотоники, не имеет еще в настоящее время лексических эквивалентов в русском языке, авторы взяли на себя смелость предложить описание явления, процесса или объекта, взятого (и переведенного) из литературы по биофотонике на английском языке.

Возможно, также, прогнозировать пополнение лексического состава терминосистемы биофотоники за счет заимствований из смежных научных дисциплин ввиду расширения связей данной области с все большим числом научных направлений и разработкой новых методов исследования. Следовательно, обсуждаемый лексикографический источник представляет интерес как для студентов, обучающихся по специальностям «Биохимическая физика», «Медицинская физика» и в магистратуре по направлению «Физика» (специализация – «Медицинская физика»), так и для специалистов, активно работающих в области биофотоники и смежных дисциплин.

Проблема разработки словаря, включающего как важную составную часть произношение терминов биофотоники, продиктована необходимостью анализа и описания языка новой области исследования с точки зрения описания фонетической картины с учетом генезиса терминов. Практическая же необходимость в составлении такого словаря-справочника обусловлена тем, что до настоящего времени словари отраслевой терминологии не содержали, как правило, информации о произношении, поскольку это традиционно не входит в задачи отраслевого словаря.

Подбор материала для лексикографического описания

Критериями отбора лексического материала, которыми руководствовались авторы, послужили: частота встречаемости лексических единиц в научной литературе на английском языке по биофотонике; авторские инновации в речи, ранее не включенные в справочную литературу.

Материалом для составления словника послужила выборка терминологических единиц из современной англо-американской литературы по биофотонике – периодических изданий, монографий, сборников научных трудов – и современных словарей отраслевой терминологии. Из соображений дидактичности, авторы сочли необходимым включить в состав словника и те слова научной лексики, произношение и перевод которых вызывает затруднения. Как правило, это - длинные, многосложные слова, заимствованные из других языков.

При отборе лексики авторы не ставили лингвистических задач, таких, например, как рассмотрение проблемы многозначности термина. Отражая же узуальный аспект терминологии нового научного направления, которым является биофотоника, авторы ввели в словник однокоренные варианты терминов сосуществующих на данном этапе развития языка. Например, *absorbance-absorbancy*; последний вариант нашел распространение в американской литературе по биофотонике. В словаре описана, главным образом, лексика практического применения в литературе по биофотонике, являющаяся обиходной и заимствованная из разных научных областей. Как уже упоминалось выше, словник включает и общенаучную лексику, но только в составе сложных терминологических единиц. Лексика специальных научных областей присутствует только в том объеме, в котором она включается в терминосистему биофотоники.

Система знаков фонетической транскрипции, использованная в словаре

Словарь дает подробную информацию о произношении, включая ударение, приводимых лексических единиц. К каждому слову и сложным составным терминам дана фонетическая транскрипция. Указания на произношение слов (терминов) даны в квадратных скобках непосредственно после слова (термина). Для этого используется система знаков фонетической транскрипции, известная как Международный фонетический алфавит (International Phonetics Alphabet).

К сожалению, авторы не имели возможности воспользоваться готовым авторитетным словарем произношения, каковым, например, является фонетический словарь Даниэля Джоунса, так как он не включает в себя терминологическую лексику ни одного из сколь—либо узких научных направлений. Авторам пришлось обращаться к нескольким лексикографическим источникам, дающим не всегда одинаковую фонетическую характеристику слова, либо использующим значительно различающиеся системы фонетических знаков [15, 16, 17].

Если авторы располагали несколькими вариантами произношения одного слова, то в настоящем словаре указаны, как правило, британский и американский варианты. Не все колебания произносительной системы языка указаны в нашем словаре; отмечены лишь наиболее характерные случаи равноправных вариантов, например, для термина *biotissue* (см. рис.2.) [11, 13, 14].

biosensor [ˌbaɪəˈsensə] биосенсор
biostimulant [ˌbaɪəˈstɪmjələnt] биостимулятор
biotissue [ˌbaɪəˈtɪʃuː, -sjuː, Ам. -ʃuː] биоткань
birefringence [ˌbaɪrɪˈfrɪndʒəns] двойное лучепр.

Рис.2. Приведение равноправных вариантов произношения термина.

charge-coupled device (CCD) camera [ˈtʃɑːdʒ ˈkɑːp(ə)ˈkæm(ə)r(ə)] ЦЗС камера, камера на основе матричной зарядовой связи
charge-coupled device (CCD) [ˈtʃɑːdʒ ˈkɑːp(ə)ld dɪˈvaɪs] устройство с зарядовой связью

Рис.3. Обозначение в словаре факультативности произнесения некоторых звуков.

Особую трудность представляли слова, которые не приводятся в британских словарях, в этом случае авторам пришлось воспользоваться американскими словарями, в том числе *Webster's New Universal Unabridged Dictionary*, который, как правило, дает не английскую, а американскую произносительную норму и использует свою систему фонетических знаков. Для того, чтобы выдержать единство произносительной нормы авторы «британизировали» данные словаря Вебстера. Если какого-либо слова вообще не удалось найти ни в британских, ни в американских словарях, авторам приходилось руководствоваться общими правилами чтения английских слов и единообразной записи фонетической транскрипции в словаре.

В колонке фонетической транскрипции словаря некоторые звуки даны в круглых скобках для указания факультативности их произнесения (см., например, рис.3).

Знаки ударения фонетической транскрипции располагаются перед ударными слогами. В словаре представлены две степени ударения: главное ударение (случай «А» на рис.4.) ставится перед ударным слогом сверху; второстепенное ударение (случай «Б» на рис.4.) ставится перед ударным слогом снизу, слева от главного ударения. Ввиду многосложности слов, входящих в описываемые составные термины, те же степени ударения и знаки используются для представления произношения каждого слова словосочетания в отдельности (см. пример на рис.5).

num [ˌæləˈmɪniəm Ам. əˈlʊmɪnɪəm] **А**
icles [ˌæləˈmɪniəm əkˈsaɪd ˈpɑːtɪkəl] **Б**

Рис.4. Обозначение в словаре двух степеней ударения: А – главное ударение; Б – второстепенное ударение.

microform anisotropy [ˌmaɪkrəˈfɔːm ˌænaɪˈsɒtrəpi] анизотропия
 микроформы
microheterogeneous medium [ˌmaɪkrəˌhɛtərəʊˈdʒiːniəs ˈmiːdiəm] микрогетерогенная среда

Рис.5. Использование знаков ударения в представлении произношения составных терминов.

О пользовании словарем

В словаре использована алфавитная система. Английские термины выделены жирным шрифтом. Составные термины, включающие определяющее и определяемое слово следует искать по первому (левому) в словосочетании, например, термин *photon propagation* следует искать на слово-вход *photon*. В ряде случаев, когда англоязычный термин имеет два равноправных варианта написания и произношения, например, *absorbance*, *absorbancy*, оба слова занимают один вход и располагаются в одной строке словарной статьи, второй из них – с пометой *Ам.*

Фонетическая транскрипция дана в квадратных скобках; первый вариант произношения – британский, второй – американский с пометой *Ам.* Верхнее и нижнее ударение располагается перед ударным слогом.

Перевод терминологической единицы на русский язык может иметь два и более вариантов, расположенных в следующем порядке: первый используется в биофотонике, второй – в смежных областях исследований. Разъясняющие комментарии авторов даны в круглых скобках (см. рис.6А). В квадратных скобках приводится лексическая экстенция варианта перевода термина, используемого в биофотонике (см. рис.6Б).

- (А)
microtubule [ˌmaɪkrəˈtjuːbəl] микротрубочки (части клетки, отвечающие за движение хромосом)
- (Б)
coupling devices [ˈkʌplɪŋ dɪˈvaɪsɪz] устройства ввода (излучения в волокно)

Рис.6. Разъясняющие комментарии авторов словаря (А) и лексическая экстенция варианта перевода термина, используемого в биофотонике (Б) в переводе терминологической единицы на русский язык.

Словарь включает ряд терминов-отонимов - составных терминов, содержащих фамилию автора. (См. пример на рис.7.) Написание таких терминологических единиц выбрано с учетом частоты встречаемости в литературе по биофотонике и смежных областям. Варианты их произношения взяты из словаря Webster's New Universal Unabridged Dictionary и переписаны с учетом разницы в знаках американской и британской фонетической транскрипции; варианты перевода даны в соответствии с частотностью встречаемости данного варианта перевода в отраслевых словарях.

- ткань, желатинозная соединительная ткань
- Mueller matrix** [ˈmjuːlə ˈmeɪtrɪks] матрица Мюллера
- multichannel detector** [ˌmʌltiˈtʃænəl dɪˈtektə] многоканальный детектор

Рис.7. Пример представления термина – отонима в корпусе словаря.

Словарь состоит из введения, таблицы знаков фонетической транскрипции (на основе системы International Phonetics Alphabet), корпуса словаря, списка использованной литературы и оглавления. Таблица знаков фонетической транскрипции составлена в соответствии с аналогичным материалом авторитетных лексикографических источников, таких как Cambridge English Pronouncing Dictionary [10], Longman Exams Coach [14], Oxford Advanced Learner's Dictionary [13].

Литература

1. Biomedical Photonics Handbook / edited by Tuan Vo-Dinh, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.
2. Оптическая биомедицинская диагностика. В 2т./Пер. с англ. под ред. В. В. Тучина. –М.:ФИЗМАТЛИТ, 2007.
3. Краткий англо-русский словарь-справочник химических терминов с произношением /Под ред. к. п. н. доцента М. М. Кутеповой. – М.: Издательство «Экзамен», 2006.
4. Англо-русский физический словарь. Около 60000 терминов. Под редакцией проф., д-ра физ.-мат. наук Д. М. Толстого. - М., «Сов. Энциклопедия», 1968.
5. Англо-русский медицинский словарь. Ок. 70000 терминов /Ажжигитов Г. Н., Бенюмович М. С., Чикорин А. К. – М.: Рус. яз., 1992. – 608 с.
6. Большой англо-русский политехнический словарь: В 2 т. Около 200000 терминов /С. М. Баринов, А. Б. Борковский, В. А. Владимиров и др. – М., Рус. яз., 1991.
7. Англо-русский словарь по программированию и информатике (с толкованиями) – М.: Рус. яз., 1990 – 335 с.
8. Химическая энциклопедия. В пяти томах Издательство «Советская энциклопедия» Москва 1988
9. Handbook of Optical Biomedical Diagnostics / Valery V. Tuchin, editor, – (SPIE Press monograph; v. PM 107) USA, 2002.
10. Cambridge English Pronouncing Dictionary. – 17th ed./edited by Peter Roach, Games Hartman and Jane Setter, Cambridge University Press, UK, 2006.
11. Webster's New Universal Unabridged Dictionary. Published by Barnes and Noble, Inc., by arrangement with Random House Value Publishing Inc., New Jersey USA, 1994.
12. A. J. Lohwater's Russian-English Dictionary of the mathematical sciences / R. P. Boas. – 2nd ed., rev. and expanded / with the assistance of Alana I Thorp. Providence, RI, USA, 1999.
13. Oxford Advanced Learner's Dictionary. New Edition. Oxford University Press, UK, 1995.
14. Longman Exams Coach. Pearson Education Limited, UK, 2006.
15. <http://www.merriam-webster.com/dictionary>
16. <http://dictionary.reference.com/browse>
17. <http://www.thefreedictionary.com>

English as the Language of Science: Difficulties Encountered by Non-Anglophone Writers

Yu. A. Martynova

By the beginning of the 21st century English has positioned itself like a language of international scientific communication. One of the consequences of its expanse has been the need for non-Anglophone scholars to publish their works in English, and this task often turns out to be a challenge.

Introduction

In this paper we try to highlight some of the difficulties encountered by scholars who use English as an additional language, but are required to publish their works in it. Such writers are confronted with the number of problems, concerning both the process of writing an article and achieving publication. They encounter a lot of linguistic problems when trying to publish in English. As some recent research shows, such problems do not often emerge from lexis and phrasing but rather in discourse and cultural conventions which contradict the English-speaking editors' expectations.

Language choice for international scientific communication. The disadvantages for non-Anglophones

Throughout the 20-th century, international communication has shifted from a plural use of several languages to a clear pre-eminence of English, especially in the field of science. This exactly means that an increasing number of scientists whose mother tongue is not English have already moved to English for publication. The problems around language choice for scientific communication attract the attention of scholars [1] and now it has become possible to outline spheres of actual and potential conflicts.

In a short survey by a Mexican author, Rainer Enrique Hamel, focussing on periodicals, i.e. the most prestigious kind of scientific publications, the recent history of language choice for writing science, is presented. He considers the dynamic changes in global multilingualism within a sociolinguistic conflict model of asymmetric relationships that represents differentiated power relations in the field of science. De Swaan [2] designed a hierarchical model of the global world system as a galaxy of languages: English is today's sole globally dominant language, the "hyper-central" language of the world. On the second level we find less than a dozen "super-central" languages among which are French, Spanish, Russian, Chinese, Japanese, Arabic, Hindi, German and Portuguese. Many of them represent languages of former colonial or regional empires and are spoken in more than one country. The third level is occupied by approximately a hundred "central" languages, often national or significant regional languages with little or no international diffusion. The vast majority of the world's languages, which are mother tongues of usually small ethnic groups but hold no official status in the countries where they are spoken.

To be dominated by a single language or several in different epochs of history was quite the normal or typical situation for the field of science, though it is still a matter of debate. Throughout the past millennia, there was one language most of the time that was used to articulate sciences in the Occident, from the Sumerian to Greek, Arabic and Latin. Modernity constitutes the exception, when several languages, basically French, English and later on German, gradually substituted Latin. The 15-th century already witnessed a process of popularisation of scientific knowledge in Europe, which developed French, English, German, Italian and Russian into scientific languages [3].

At the beginning of the 20-th century, three languages, English, French and German held a central and fairly balanced position in science, although differentiated by disciplines. Doing research in medicine, biology or chemistry meant reading German and publishing scientific findings in German journals.

Similarly, law and political sciences constituted the realm of French, whereas English dominated in political economy and geology [4]. Throughout the course of the 20-th century, however, this balance was lost mostly due to socio-economic and political factors. The rise of the USA as the dominant economic and political world power since the end of the 19-th century constitutes the most important factor that explains the shift towards English as today's dominant language in international communication including the field of science.

Hamel [5] states that in the natural sciences English dominance is extreme and only a few other languages maintain a small percentage of abstracts in international databases. Chemistry seems to be the discipline with a slightly wider language distribution, whereas the "pure" sciences such as mathematics and physics exhibit the highest concentration in English. Within the social sciences and humanities the concentration in English also increases over time, although some languages, especially French and German, hold a greater percentage of publications than they do in the natural sciences.

The increasing dominance of English as the language of science has given rise to a considerable growth in English publications written by non-natives. Still the under-representation of non-native English-speaking scholars is impressive. Although the scientific community of native English speakers is smaller than the non-Anglophone one, the proportion of articles produced by non-natives – compared to the total amount – is

completely reversed. According to several different and independently conducted studies [6], non-native speakers produce only about 20% of the global production of English scientific works. The reason is the number of difficulties that non-Anglophone writers face when trying to publish their works in English.

The difficulties encountered by such writers are increasingly being documented [7]. Having learned the language in the formal setting of the school and/or the university rather than being brought up with it in home, the challenge for the most non-native writers to achieve an appropriate level for publication in international journals is considerable. In order to reach an acceptable level of performance, they may need to spend time and money in improving their English. Besides, they will probably need to spend more time than their first language counterparts in doing the necessary reading and actual writing that is required for the production of a research article. Such writers will also probably need to spend more time dealing with editors' and reviewers' comments. In addition, as well as writing for publication in English, they may still need to develop the necessary skills for writing in their first language [8].

Investigating the difficulties that non-Anglophone writers encounter, scholars have tried to reduce these disadvantages to systematic categories.

1. Problems associated with linguistic and discursive aspects: lesser facility of expression, limited vocabulary, simplistic stylistic differentiation, etc.

2. Difficulties associated with the fact that composing processes are more constrained and laborious for non-native speakers (bigger amount of time needed, influences of the native language, and so on). It has been pointed out by the editors [9] that the most problematic parts for non-native speakers are the introduction and the final discussion, while the sections where methodological issues and results are discussed are less problematic: this is perhaps due to their more formulaic nature.

3. Difficulties associated with cultural differences and different rhetorical traditions: rhetorical patterns are subject to sensible differentiation according to each scholar's cultural background, ideological baggage, and to the communities' cultural practices. The rhetoric choices, which do not conform, to the Anglo-Saxon model, have fewer chances to be accepted. In actual fact, different cultural backgrounds seem to give rise to deep differences, affecting not only the stylistic properties of the work, but, more significantly, the authoritative credibility of the whole argumentation and, ultimately, its effective impact on the readers' community [10].

4. Problems caused by material disadvantages and limitations. The discussion of such problems has given rise to a successful field of research, essentially concerning questions related to the social, political and economical dominance of English and of the English-speaking community on the whole.

In the paper by John Flowerdew [11] there is a concise analysis of the concrete problems which academic prose poses for non-Anglophones. The enormous difficulties are displayed through the case of a Chinese-English Hong Kong bilingual who, in spite of all his exposure to English, encounters many linguistic problems when trying to publish in this language. With regard to the specific article that was the focus of the case study in question, the Chinese scholar spent about 18 months working on the manuscript and its various revisions. The author employed the services of a local English-native speaking specialist to help him with editing and revising, but that editor was not satisfied with their cooperation, because he felt that his knowledge of the discipline was inadequate for him to revise the paper properly. Finally, when the scholar was delighted to achieve publication, he came to the conclusion that the main problems were not so much rooted in Lexis and phrasing but rather in discourse and cultural conventions, which do not coincide with the English-speaking editors' expectations. They watch over largely non-written editorial rules and insist on adjusting to the style of native speakers.

In their turn, the editors declare an increasing awareness of the obstacles which non-Anglophones face. Among important issues they see following problems. The writings of non-native speakers do not always show the ability to stress the relevance of their own study within the international debate. They also encounter difficulties in interpreting the response letters after the refereeing process. As Saracino writes [12], it often happens due to euphemistic models of expression and politeness strategies which can make it difficult for non-native English speaking writers to discern the final decision of the editors, and to understand the revision they would prefer. Such disadvantages have been related to difficulties in linguistic choices and partial understanding of the actual rhetoric purposes hidden behind such choices. Another issue concerns the lack of authorial voice, which is not directly related to the linguistic background as it affects both native and non-native writers: as editors point out, it is typical of novice writers, independently of their native language.

Obviously, Russian scholars have similar problems. The structures of the Russian language dominate when a writer tries to express his ideas, he or she uses rhetoric typical for the Russian mentality which differs a lot from the Anglo-Saxon one. Non-native writers know far too little of vocabulary, verbal correctness, not to mention punctuation, capitalization, and spelling. Considerable difficulties arise in logical organization of the text, in choosing a right word, in using linking words.

Conclusion

Nevertheless non-Anglophone scholars, despite difficulties and disadvantages, never resent the need to publish in English. The process of international communication, defined narrowly as the exchange of information between speakers of different languages, leads to the conclusion that relevant scientific findings have to be published in English if their authors want to be acknowledged by the top scientific community of their discipline. Even results of utmost relevance and originality, e.g. in natural sciences or medicine, may get lost or pass unnoticed if they are published in any other language. In sum, using English is conceived as a necessity for anyone who wants to be part of the international scientific debate.

Bibliography

1. AILA Review 20 (2007), 1-3. John Benjamins Publishing Company.
2. De Swaan, A. 2001. *Words of the World. The Global Language System*. Cambridge: Polity Press.
3. Hamel, R.E. 2006. The development of language empires. In *Sociolinguistics – Soziolinguistik. An international handbook of the science of language and society*, U. Ammon, N. Dittmar, K.J. Mattheier & P. Trudgill, (eds.), Volume 3, 2240-2258. Berlin: Walter de Gruyter.
4. Ammon, U. 2003. Global English and the non-native speaker: Overcoming disadvantage. In *Language in the Twenty-First Century*, H. Tonkin & T. Reagan (eds.), 23-24. Amsterdam: John Benjamins.
5. Hamel, R. The dominance of English in the international scientific periodical literature and the future of language use in science// *AILA Review 20 (2007)*, 1-3. John Benjamins Publishing Company. Pp. 53-71.
6. C. Guardiano, M.E. Favila and E. Calaresu. Stereotypes about English as the Language of Science//*AILA Review 20 (2007)*, 1-3. John Benjamins Publishing Company. Pp. 53-71.
7. J. Flowerdew. The non-Anglophone scholar on the periphery of scholarly publication//*AILA Review 20 (2007)*, 1-3. John Benjamins Publishing Company. Pp. 14-27.
8. Curry, M.J. & Lillis, T. 2004. Multilingual scholars and the imperative to publish in English: Negotiating interests, demands, and rewards. *TESOL Quarterly* 38: 663-668.
9. Flowerdew, J. The non-Anglophone scholar on the periphery of scholarly publication//*AILA Review 20 (2007)*, 1-3. John Benjamins Publishing Company.
10. Dudley-Evans, T. 1997. Genre: how far can we, should we go? *World Englishes* 16: 351-358.
11. Flowerdew, J. The non-Anglophone scholar on the periphery of scholarly publication//*AILA Review 20 (2007)*, 1-3. John Benjamins Publishing Company.
12. Saracino, G.M. (ed.) 2004. *Writing for Scholarly Publication in English*. Lecce: Manni. Pp. 201-240.

Russian vs Western drama in the context of network theory

Alexander V. Voloshinov, Irina V. Gozhanskaya

The interrelations between characters in Russian and English classical drama by interdisciplinary means are investigated. The results of this comparative analysis are discussed. Results of an experimental investigation show that there exist deterministic regularities that can explain the reasons of correspondence between the number of characters in a classical drama and the number of participants in the situation of real social communication.

Introduction

Drama could help to describe its functioning as the detailed simulation of key aspects of reality, is pretty effective because it augments our understanding of human behavior and social relationship.

Classical drama could be used as a good example of fictional or in other words artificial social systems, sometimes called networks, which seem to be typical across cultural and social milieu. We decided to prove this hypothesis by developing a comparative analysis of Russian and English samples of classical drama, comparing their parameters of social interaction between each other and finding parallels with situations of spontaneous social interaction.

It goes without saying that all theaters are eager to use Chekhov's, Shakespeare's and Bernard Shaw's plays from the moment of their writing, because they represent examples of dramatic texts equally interesting both for the potential spectator and for the potential reader. All characters of these plays address not only to the intellect, but also to the soul of the reader and spectator.

Therefore, we may suggest that the dramas that work best, or in other words, classical dramas, are those that reflect the interrelations between characters maximally similar to the social interactions in reality, like in the situation of spontaneous human interaction, including hunter-gatherer societies.

Comparative analysis of dramatic and social network properties

So, the networks of the plays exhibit some properties of the systems observed in many social and natural systems [1,2] biological and chemical structures [3,4], World Wide Web, collaboration networks, mobile users networks,

etc. And the most vivid property of a network is the number of actors in the natural and artificial social systems [5].

Table 1. Comparative table of the total number of participants in real-life and artificial networks.

Source	Total number of actors in real and artificial networks
Hunter-gatherer camps [5]	25
British social networks [5]	35
Russian social networks	24,8
Mean scores for real networks	28,26
W. Shakespeare	
Hamlet	34
Othello	28
King Lear	27
Mean scores for artificial networks	30,33
A. Chekhov	
The Seagull	13
Uncle Vanya	10
Three sisters	14
The Cherry Orchard	18
Mean scores for artificial networks	13,75
B. Shaw	
Pygmalion	12
Heartbreak House	13
Mean scores for artificial networks	12,5

So, it is clear even from these comparisons, that the worlds of Chekhov's and Shaw's plays are so to say 'closer' or 'smaller' than the fictional worlds of Shakespeare's plays.

For us it means that the potential spectator is afforded to make lesser efforts for making structural inferences. Although we should not forget about the fact that Shakespeare's characters do not appear on the stage simultaneously, rather, as Nettle and Dunbar [5] pointed out, they are presented interacting in subgroups in different scenes, where the number of speaking characters comes from the range of 3-5 up to 12-15. But in Shakespeare's dramas there are scenes with uncountable groups like court or guards or servants. For example, in a well-known scene from Hamlet, called 'The Mouth Trap', it is uneasy task to count all actors, because some of them do not have names. This never happens to Chekhov's plays, where all speaking and even silent characters have been named by the author.

There is one more interesting point – the distribution of characters through acts via total amount of characters in the plays.

Table 2. Summary table of mean-total correlation of characters in the plays.

Play Title	Mean per act	Total
Uncle Vanya	8,3	10
Pygmalion	5,8	12
Heartbreak House	10,7	12
The Seagull	11,8	13
Three sisters	13,0	14
Cherry Orchard	12,0	18
King Lear	13,8	27
Othello	10,6	28
Hamlet	12,8	34

From this table and the diagram it is clear that despite of the fact that the number of characters in Shakespeare's plays is bigger, than in Chekhov's and Shaw's plays, the average parameter of the number of actors in all plays mentioned fluctuate on the average level 6-13 that agrees with the number of characters in the situation of real communication.

But here it is important to note that for Shakespeare's plays it is compared to the total amount of speaking characters which is two times bigger than the average amount of characters in a play. Here the second time we have proved that the world of Chekhov's and Shaw's plays is smaller. Additionally, the inference is that the larger the number of characters, the higher is the probability of making smaller groupings, or clusters, with stable 5-15 number of characters [5].

Like real systems, the social space of textual structures also possesses definite coordinates inside the boundaries of the text of the play, such as the specific position of a character in a communicative pair, triangle or cluster, formed in the process of their interaction.

But can it be said that such systems are nonsystematic or random interrelations, or they are ruled by some hidden laws or regularities?

Main principles of networks functioning

These systems, both natural and artificial, are frequently called networks, or small worlds [5], because they possess certain working principles of networks: small world properties, high clustering coefficient and the free-scale principle.

The notion of small world properties means that they combine a short pathway (i.e. distance), linking any two individuals (1 or 2 degrees of separation) in the network [6]. The vivid example of the term degree of separation may be the number of "handshakes" calculated by Stanley Milgram in 1967 [7] which are not more than 6 degrees of separation

High clustering coefficient is explained in the following way: if the node A and the node B are linked, the nodes A and C will probably also be linked.

As for the free-scale principle, sometimes called hierarchical behavior, it is prevalent for Shakespeare's plays where there are a large number of characters. Here the number of links per character follows a power law, with many individuals with a few communication links and fewer individuals with many links, who are sometimes called "communication hubs" [8], because vertices or nodes with many links easily recruit other additional linkages.

The network structure measurements are based on the idea to perceive each speaking character as a node [5], which is linked to another character in case of their appearing in one scene. It is important to notice that their communication can be direct (without intermediates or with a minimum number of intermediates) or indirect – this is the primary feature of Shakespeare's plays where communication partners are addressing to each other with the help of other speaking characters (equal to/ more than 2 degrees of separation).

Analysis of experimental data

At first, we calculated the cluster coefficient (T), the path length (D), sometimes termed as degrees of separation, and finally, the connectivity (C) of the networks for 9 classical plays.

Cluster coefficient (T) is a tendency of the system to separate into clusters. The more participants in a system exist, the greater the probability of making separate subgroups, possessing strong links inside the group and less external links. The cluster coefficient is the basis for more precise calculations of percolation level, which indicates the possibility of clusters to penetrate into each other. Percolation theory is widely used in physics and medicine for the study of epidemiologic data.

Average path length /distance (D) is defined as the probability of making direct links (edges) between characters without /with a min number of intermediates. Parameter D indicates a minimal amount of links (edges) that connect one character, or node with another.

Connectivity (C) is the proportion of the amount of realized links in the system to maximum number of all possible links. Thus, the connectivity is calculated if to divide the number of realized links to the sum of all possible links. It ranges from 0 (no links) to 1 (maximum number of links) and it indicates how closely the characters in the system are linked [5].

Table 3. Comparative characteristics of drama parameters.

	Shakespeare				Chekhov					Shaw		
	Hamlet	Othello	King Lear	Mean	The Seagull	Three Sisters	The Cherry Orchard	Uncle Vanya	Mean	Heartbreak House	Pygmalion	Mean
T	0,38	0,43	0,47	0,43	0,78	0,77	0,73	0,79	0,77	0,82	0,79	0,80
D	1,76	2,16	2,05	1,99	1,35	1,33	1,32	1,49	1,37	1,36	1,49	1,42
C	0,11	0,16	0,23	0,17	0,67	0,67	0,68	0,58	0,65	0,67	0,58	0,62

Table 3 shows that the average cluster coefficient for Shakespeare's plays is significantly lower than for Chekhov's and Shaw's plays. This means, that the networks of Shakespeare's plays possess greater tendency for cluster formation, because of larger amount of speaking characters.

In contrast to Shakespeare's networks, Chekhov's and Shaw's plays possess greater network stability to organizing a unique cluster, and these networks do not break up (separate) into smaller clusters. Therefore, the connection between characters in Chekhov's and Shaw's plays is straight. i.e. the characters of Chekhov's plays apprehend stronger inclinations for the constructing of social cliques inside their community, than Shakespeare's characters. This indicates a higher level of organizational effectiveness. This is considered to be an ideal situation of not only fictional, but even real communication pattern.

Another important property of aforementioned drama networks is the path length, or distance. The 2nd line of the table shows that the average path length in Shakespeare's plays tends to the value of 2 in comparison with the path length in Chekhov's and Shaw's plays, which tends to 1.

Conclusions

Thus, in Chekhov's and Shaw's plays the probability of forming direct links between speaking characters without intermediates is pretty higher. Taking into consideration the fact that the period of 300 years separation between Shakespeare and Chekhov the world becomes more communicative, and keeping in mind the well-known openness of the Russian character, all our inferences seem to be quite vivid.

The final proof of our hypothesis about the fact, that the worlds Chekhov's plays are smaller, is the analysis of the connectivity parameter, represented in the last row of the table.

For Shakespeare's plays, the parameter of connectivity is considerably less (mean connectivity parameter is 0,17) in contrast to Chekhov's and Shaw's plays (0,58 and 0,62 respectively). This is the consequence of the fact that the number of characters in Chekhov's plays is less, then the connectivity increases, and the fragmentation onto groups is coming to maximum boundary for the number of characters involved in the communicative process and they are closely connected with each other. This shows that we can really name them small worlds in all sense of this word and eloquently witnesses the idea to call Bernard Shaw "the English Chekhov".

Acknowledgements

Authors would like to thank Stanislav Schevchenko for valuable contribution and helpful discussions.

References

1. Dorogovtsev S. N., Mendes J. F. F. *Evolution of Networks of Networks*. Advances in Physics, 2002.
2. Dorogovtsev S. N., Mendes J. F. F. *Language as an Evolving Word Web*. Proceedings of the Royal Society of London, 2001.
3. Sole R. V., Pastor-Satorras R. *Complex Networks in Genomics and Proteomics*. Berlin-Whiley, 2003.
4. Sole R.V., Murtra B.C., Valverde S., et al. *Language Networks: Their Structure, Function and Evolution*. Trends in Cognitive Sciences, 2006.
5. Stiller G., Nettle D., Dunbar R. *The Small World of Shakespeare's Plays*. Human Nature, 2003.
6. Newman M. E. J., Watts D. J. *Renormalization Group Analysis of the Small-World Network Model*. Physics Letters, 1999.
7. Milgram S.. *The Small-World Problem*. Psychology Today, 1967.
8. Newman M. E. J. *The Structure and Function of Complex Networks*. Siam Review, 2003.

Crossing boundaries and hitting barriers through effective English publications

Natalja Skrebova Eikje, Irina Skrebova

The scientific community recognizes the importance of the English language. Working across disciplines requires not only depth of the subject knowledge, but also relevant delivery of that knowledge to an international audience through effective English publications. In fact, English as a communicative tool in academia often faces discouraging barriers. Especially, for innovative young researchers, who are at the beginning of, or in the midst of, creating an academic career. While the opportunities for them seem to be tremendous, conditions for developing an academic career are more competitive than ever. And, an overall strategy how to internationally promote and create an academic career is basically dependent on the abilities in the English language. One of the important starting point for crossing boundaries and hitting language barriers is through effective scientific publications in English. And one of the factors negatively affecting papers being accepted for publication is the quality of the paper written in English. Therefore, the presentation of the paper in clear, declarative and objective writing style in English using the journal buzz words and phrases would play a central role in the likelihood of a paper being accepted - a well written abstract with clearly summarized findings of the study, an introduction with provided a rationale for the studies, useful figures and tables in the Result section, and a Discussion that puts the findings into perspective. Until the results have been published, scientific research is not completed! Subsequently, scientific publications in English may reflect world wide communications for someone's discoveries in order to help advance human knowledge; to obtain good peer review of done work; to stimulate networking with other like minded international investigators; to help obtain international fundings; to assist someone's career/promotion; or some combination of the above. Therefore, while finding ways to cross boundaries and hit barriers enjoy learning how to remove appeared language barriers!

Introduction

The scientific community recognizes the importance of the English language. Working across disciplines requires not only depth of the subject knowledge, but also relevant delivery of that knowledge to an international audience through effective English publications.

In fact, English as a communicative tool in academia often faces discouraging barriers. Especially, for innovative young researchers, who are at the beginning of, or in the midst of, creating an academic career. While the opportunities for them seem to be tremendous, conditions for developing an academic career are more competitive than ever. And, an overall strategy how to internationally promote and create an academic career is basically dependent on professional skills in the English language.

Keys to effective professional development in academia also include understanding the promotion and tenure process, writing and winning research grants, broader strategic career planning topics, such as effective CV development, resource negotiating tips, time management, and organizational skills. So, the knowledge of English is always essential.

There are many options available during the early years of your career – learn about some of the possibilities and how to take advantages of them by improving your English.

Guidelines to improve your scientific writing

One important starting point is to improve your English Writing for effective scientific publications, since scientific research is not completed until the results have been published! And one of the factors negatively affecting papers being accepted for publication is the quality of the paper written in English.

If you are writing your first research paper, you must be looking forward to publishing it in a scholarly journal. Very likely about the possibility of rejection, then you may be searching for tried and true ways of writing solid journal articles. There are none that work for everyone and in every discipline, but the following tips should help you: choosing the right journal, choosing the right length of the paper, reviewing the literature, learning to write short sentences well, writing an interesting and appropriately cited manuscript, treating reviewers with respect.

So, before choosing the right journal, keep reading and decide your readership. Spend time reviewing of the relevant literature to create a context for your work before writing. Context is not created simply by citing many papers. Instead, tell your peers a story about your work in the introduction, and cite the papers that appear in that story.

When we are writing about your latest research the number one biggest problem we all have is forgetting about the audience: what they know and what they don't. When writing, think about the reader's experience, background, and interests you are writing in your own field, your broad subject, another discipline together, or the general public. If your work is narrowly focused, choose a highly specialized journal in which your paper would fit naturally; otherwise, choose a less specialized journal, even a general-science magazine. Then, read carefully and follow the editorial board's instructions to authors.

Next, decide the right length of the paper – whether it should be a letter, short paper, or a full paper. Generally, letters and short papers are appropriate to present work of momentous importance that must be published quickly or incidental results that would add to the literature but are not sufficiently important to merit publication as a full paper. A full paper must be detailed.

Next, learn to write well in order to give the reader the big picture. Major problem we have is not properly explaining why what we are writing about is important. Would it be so, people who are not experts in your area of research may think that what you are writing about is dull or irrelevant until certain changes in the *context* should completely transform a report or article. Additionally, give the audience the information they need, in the order they need it and explain each new concept as it is needed.

It is important to spell out any jargon or acronyms – define a jargon word always, unless you are 100% sure the audience will know it; use acronyms only if you are going to use them more than once, otherwise just use the fully spelled-out version; spell out acronyms always the first time you use them.

Next, learn writing short sentences. Try to put every verb close to its subject noun or pronoun. Use mostly the active voice and strong verbs. Pay attention to number and tense. Don't split infinitives. Never use dangling modifiers. Avoid excessive superlatives and intensifiers, do not be verbose. Avoid excessive use of jargon so that the intelligibility of your manuscript isn't restricted to a tiny group of people. Punctuate properly. Do not use exclamation marks to highlight a surprising results.

Readers are mostly attracted by the title, the abstract, the introduction, and the concluding section. Therefore, the presentation of the paper in clear, declarative and objective writing style in English using the journal buzz words and phrases would play a central role in the likelihood of a paper being accepted – a well written abstract with clearly summarized findings of the study, an introduction with provided a rationale for the studies, useful figures and tables in the Result section, and a Discussion that puts the findings into perspective.

If the title is not interesting and informative, potential readers will not bother to read even the abstract. If the abstract is sufficiently inviting, a reader may go through the introduction, scan the paper for figures, and may be then read the concluding section.

Keeping the following guidelines in mind will help you getting published. First write the introduction, wherein you must create an appealing context, beginning from more wide to more narrow reviewing of your idea. Next, write the body of the manuscript and organize it into sections and subsections. The concluding section must contain specific and broad conclusions distilled from the previous sections. Do speculate on the implications of those conclusions. Write the abstract next to convey the most important details as well as the chief results without reference to the rest of the manuscript. Finally, choose a descriptive, attractive, and short title.

Define every mathematical symbol at its first use in the manuscript. Make a table of all symbols and their meanings to ensure that only one symbol is used for a specific quantity. Ensure that scalars, vectors, and tensors are notationally distinct. Number every mathematical expression that you set apart from the running text.

A highly relevant figure is worth a thousand words, but do not provide complicated figures that only you can understand easily. Captions and legends must be descriptive enough that every figure can be easily understood. Rules and standards for tables come from style manuals, instruction to authors, common practice.

At the end, write a cover letter with enclosed permissions to reuse figures/tables, qualify reviewers.

Conclusions

Improving your English can be a lengthy and arduous task, but while finding ways to professionalize it can make an enormous difference in your career development! Crossing boundaries and hitting barriers through effective English publications will certainly stimulate and reflect your world wide professional communications; will reflect an obtainment of good peer review of done work; will help to win competitive international fundings and fellowships that add both experience and prestige to your resume; will assist your career and its promotion; or some combination of the above.

Management of high technologies commercialization in medicine – with emphasis in dermatology

Natalja Skrebova Eikje

Although technological development always leads manufacturers of biomedical devices to a continuous research and application of new high-tech techniques for better investigating human body, management of high technologies commercialization in medicine is not an easy process. Everybody in this business knows how much it takes amount of time, efforts and spending before new techniques become commercially available on medical market. What are the ways of management of high technologies commercialization in medicine, particularly in dermatology? Common recommendations proposed here are also based on personal experiences.

Introduction

Management of high technologies commercialization in medicine is not an easy process, and everybody in this business knows how much it takes amount of time, efforts and spending before new techniques become commercially available on medical market. Therefore, it is not only important to have people who are working in the real world to bring some of that practical experience, but also to skillfully manage high technology entrepreneurship from conception to venture.

Since product development starts from the idea, it is extremely important in the beginning to scrape together news, facts in small quantities from a variety of sources, such as industry, marketing and hospitals. As a matter of fact, some high-placed enthusiasts may think that high technologies in medicine can replace intrusive procedures, such as biopsy in dermatology, for example. While that goal is approachable and many non-invasive bioengineering techniques have been already introduced for characterization of biochemical, cytologic, anatomic, and physiological features of skin in health and disease, it is still in its early stages to be accepted by dermatological community [1-4]. As a matter of fact, there are not many educated dermatologists, who can understand and appreciate the benefits of high technologies in the clinical setting. For instance, every medical speciality makes extensive use of sonography in the hospital practice of medicine, except dermatology. There are very few departments of dermatology where even a minimum of non-invasive bioengineering instrumentation is available not only for research but as well for patient care. High technology establishment in dermatology is too isolated. Dermatologists simply have no idea of the extent to which bioengineering methodologies could currently contribute to better understand the skin. Therefore, a collaboration with "good" engineers, who have not only strong technical skills, but also have exceptional understanding of people, events, and culture, able to apply these skills in very different environment of multi-disciplinary collaboration in high-tech entrepreneurship [5].

Engineering design, marketing and law

There are 3 key areas of high-tech entrepreneurship: engineering design, marketing and law (intellectual property, corporate, liability).

Essentially, high-tech engineering design must be compact, portable, highly informative, provide on-line information for diagnostic or therapeutic purposes, be non-destructive, non-invasive, fast and remote. Specifically, commercially available high-tech methods on medical market must be of vast importance for *in vivo* early and precise diagnosis, and/or for the evaluation of progress of therapy of most diseases. Next, medical high technologies require general principles of validation, like accuracy, precision, repeatability, reproducibility, range, linearity, sensitivity, limit of detection, limit of quantification, ruggedness. *Accuracy* defines as closeness of agreement between the value which is accepted either as a conventional true value (in-house standard) or an accepted reference value (international standard) and the value found (mean) by performing the test procedure a number of times; provides indication of systemic error. *Precision* explains closeness of agreement (degree of scatter) between series of measurements obtained from multiple sampling of the same homogeneous sample under prescribed conditions, expressed as repeatability and reproducibility. *Reproducibility* expresses the situation under the same condition, i.e. same operator, same apparatus, short time interval, identical sample. *Repeatability* expresses the situation under different conditions, i.e. different laboratories or samples, different operators, different days, different instruments from different manufacturers. *Range* describes the interval between the upper and lower levels for which the procedure has been demonstrated as applicable with precision, accuracy, and linearity. *Linearity* is the ability of the procedure (within a given range) to obtain test results directly proportional to true values. *Sensitivity* defines capacity of the procedure to record small variations or differences within the defined range. *Limit of detection* is the lowest change over zero which is just detectable. *Limit of quantification* is the lowest change over zero which can be quantitatively determined (not only detected) with defined precision and accuracy under the stated experimental conditions. *Ruggedness* evaluates the effects of small changes in the test procedure on measuring performance. The emphasis on objectivity and accuracy is a special opportunity for medical bioengineering techniques if they can meet modern standards for validation and standardization [5].

Typically, bioengineering devices are based on one physical modality and therefore by nature only meant to assess one single fragment of a biological phenomenon. As a consequence of that, monoinstrumental designs have a great risk of missing the right variable unless the engineer is well guided by previous studies describing the kinetics of the reactions studied [6].

In bioengineering of the skin, general principles for design and performance should be followed by guidelines of the standardization group on this device measurement with recommendations about the device and control of laboratory facility, like they already described for transepidermal water loss (TEWL) and laser Doppler flowmetry (LDF) [7, 8]. Next, for good laboratory and clinical practice accent must be made on standardization of operation procedures, including operation principle, validation of the instrument with description of the weak and strong points, a performance, zeroing (biological, instrumental), baseline values, dynamic range, units, calibration.

From standard error to standard operating procedure in clinical and experimental dermatological environment a measuring device and an operating procedure should consider the possible influences of age, race, sex, menstrual cycle, anatomical site, season and climate on data obtained from skin. Test a wide range of applications, test different substances, create scoring system for interpretation of data in relation to individual-related variables (age, sex, race, anatomical site), intra- and inter-individual variation (temporal, physical and mental activity, food and drugs), and environment-related variables (air convection, temperature).

Marketing and law

Marketing and law include intellectual property, legal issues, company formation, importance of prototyping, investment, marketing, promotion of technological innovation through fundings, management of interdisciplinary collaboration between government, academia and industry. In any case it is important that the researcher uses sound judgment and remains flexible and cost efficient at all times. It may seem another frightening sign of approaching bureaucracy, but if practiced with a sense of proportion it is just a question of good order.

Organizational strategies

Since the skin is a very complex and a heterogeneous tissue, comprising several components and different cell types, inter-individual and intra-individual anatomical site variation are the most common sources of noise. Right/left comparison, regional control measurements, and use of the individual as his own control is preferable whenever applicable.

Typical pitfalls or errors during a study employing non-invasive techniques should be considered: study design (strategic error), choice of variables (technological error), the measuring device (technical error), the use of

the device (performance error), measuring conditions (inadequate laboratory facilities), selection and preconditioning of test subject (subject-related error), data acquisition (data error), reporting and publications [9].

"Manage time" to get more done if you want to manage many priorities, don't focus on managing time. Instead, manage yourself – your energy, creativity, self awareness, and communications. Do not multitask, focus on the task at hand and you'll get it, and more, done sooner and more efficiently.

Conclusions

At present, a very few techniques has regulatory approval or commercially available for routine medical diagnostics, but significant leaps have been made toward this goal. An increasing number of devices are being developed, and a considerable amount of research is carried out employing new non-invasive high-tech methods. In spite of that, it is not possible to make a totally perfect method that is beyond any criticism, but a number of typical errors, pitfalls and mistakes can be certainly avoided. Knowledge combined with sound clinical sense and the ability to analyze, clarify, and simplify are the essentials.

References

1. Eikje Skrebova N, Aizawa K, Ozaki Y. // *Biotechnol Annu Rev.* 2005. V.11. pp. 191-225.
2. Eikje Skrebova N, Aizawa K, Ozaki Y, Arase S // *Open Medicinal Chemistry Journal.* 2008. V. 2. pp. 38-48.
3. Eikje Skrebova N. Potential of lasers and optical technologies for clinical applications in dermatology. In: *Optical Technologies in Biophysics and Medicine II* (Tuchin V.V., Ed.), Proc SPIE-Int Soc Opt Eng 2006; 6163, 616309.
4. Eikje Skrebova N. Benefits in clinical dermatology from methodological and technological innovations in laser and optical technologies in inter- and multi-disciplinary research. In: *Optical Technologies in Biophysics and Medicine II* (Tuchin V.V., Ed.), Proc SPIE-Int Soc Opt Eng 2008; pp. 6791-6795.
5. Nagaoka T., Eikje N.S., Nakamura A., Aizawa K, et al. // *Inspection of skin hemodynamics with hyperspectral camera.* Conf Proc IEEE Eng Med Biol Soc 2007; 1, pp. 3357-3361.
6. Berardesca E., Elsner P., Wilhelm K.P., Maibach H.I. *Bioengineering of the Skin: Methods and Instrumentation*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
7. Serup J., Jemec G. B. E. *Handbook of non-invasive methods and the skin.* CRC Press Inc., Boca Raton, 1995.
8. Pinnagoda J., Tupker R.A., Agner T., Serup J. // *Contact Dermatitis.* 1990. V.22. pp.164-178.
9. Bircher A., De Boer E.M., Agner T., et al. // *Contact Dermatitis* 1994. V. 30. pp. 65-72.