A microscopic image of plant tissue, likely a cross-section of a stem or leaf, showing a network of cell walls. The image is characterized by vibrant, multi-colored interference patterns (iridescence) that appear as thin, wavy lines and patches of color (red, orange, yellow, green, blue, purple) against a light brown background. The text is overlaid on this image.

**ПРОБЛЕМЫ
ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
И БИОФОТОНИКИ.
SFM - 2011**

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

**«ПРОБЛЕМЫ
ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
И БИОФОТОНИКИ.
SFM-2011»**

Материалы 15-й Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофизике

Под редакцией В. В. Тучина, Г. В. Симоненко

27 – 30 сентября 2011 года

Саратов



Саратов
ИЗДАТЕЛЬСТВО САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2011

УДК 535(068)
ББК 22.343.43
П78

Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2011 : материалы 15-й
П78 Междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофотонике / под ред.
В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. – Саратов : Изд - во Саратов. ун - та, 2011. – 162 с. : ил.
ISBN 978-5-292-04083-5

В сборник вошли конспекты лекций и краткие доклады участников 15-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, организованной и проведенной в Саратове в сентябре 2011 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.

*Международная молодежная научная школа проведена при финансовой поддержке РФФИ
(проект № 11-02-06825-моб-г)*

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Научное издание

«ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ
SFM-2011»

Материалы 15-й Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофотонике

Под редакцией В. В. Тучина, Г. В. Симоненко

Редактор Е. А. Митенева. Корректор Е. Б. Крылова
Технический редактор В. В. Володина
Оригинал-макет подготовила Е. С. Кириллова

Подписано в печать 01.12.2011. Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 18,83 (20,25).
Тираж 100. Заказ 12

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.
Типография Саратовского университета.
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISBN 978-5-292-04083-5

© Саратовский государственный
университет, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ.....	8
Определение метрологических характеристик тромбоцитарных агрегатов методом цифровой микроскопии <i>Дубровский В. А., Торбин С. О., Елисеева А. А., Гарина К. И.</i>	8
Численное моделирование генерации и распространения акустических волн в многослойной биоткани под воздействием импульсного лазерного излучения <i>Макаров С. А.</i>	12
Моделирование температурных полей в коже и подкожных слоях <i>Макаров С. А.</i>	17
Биофизическая оценка важнейших физиологических параметров долгожителей Поволжского региона <i>Шувалов С. С., Малинова Л. И., Денисова Т. П.</i>	20
Формирование субмикронных структур на поверхности биокерамических плазменных покрытий с помощью лазерной ИК-модификации <i>Папшев В. А., Лясников В. Н., Сурменко Е. Л., Захаревич А. М.</i>	25
Особенности методики оптической цифровой микроскопии для биомедицинских исследований <i>in vitro</i> <i>Ганилова Ю. А., Дубровский В. А., Янина И. Ю., Тучин В. В.</i>	30
Влияние растворов диметилсульфоксида на скорость движения эритроцитов в капиллярах ногтевого ложа человека <i>Зубкина Е. А., Тимошина П. А., Цапурина Н. В., Агафонов Д. Н., Виленский М. А., Генина Э. А., Башкатов А. Н., Тучин В. В.</i>	38
Оптическое просветление кожи и его влияние на микроциркуляцию крови <i>Цапурина Н. В., Зубкина Е. А., Генина Э. А., Агафонов Д. Н., Виленский М. А., Башкатов А. Н., Тучин В. В.</i>	43
Сравнительный анализ эффективности применения методов фотодинамической терапии и магнитной гипертермии в онкологии <i>Медведев Б. А., Игнатьев А. А., Маслякова Г. Н., Бочкарева Т. В.</i>	47
ВОЛНОВАЯ ОПТИКА.....	54
Особенности реализации метода цифровой лазерной спекл-фотографии <i>Мысина Н. Ю., Максимова Л. А., Рябухо В. П.</i>	54
Метод интерференционных измерений микросмещений поверхности рассеивающего объекта на основе корреляционной обработки цифровых спеклограмм <i>Мысина Н. Ю., Максимова Л. А., Горбатенко Б. Б., Рябухо В. П.</i>	63
Разработка цифровых методов измерения контраста интерференционных полос <i>Курочкин М. А., Федосов И. В., Тучин В. В.</i>	68
Цифровая голографическая интерферометрия деформаций упругого прогиба поверхности в окрестности контакта двух объектов <i>Рябухо П. В., Перепелицына О. А., Рябухо В. П., Плотников П. К.</i>	72
Интерференционная микроскопия в частично когерентном свете с обработкой изображений методом цифровой голографии <i>Савонин С. А., Лычагов В. В., Рябухо В. П.</i>	76
ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ.....	80
Кристалличность мишени и вторично-ионный фотоэффект <i>Роках А. Г.</i>	80
Коэффициент фотоабсорбции для ансамбля сферoidalных квантовых точек	

<i>Дербов В. Л., Кломбоцкая А. С., Гусев А. А., Виницкий С. И., Двоян К. Г., Саркисян А. А.</i>	90
Лазерно-стимулированное каналирование позитронов в кристалле кремния <i>Сергеева Т. А., Серов В.В.</i>	95
Исследование динамики двухчастотного полупроводникового лазера с вертикальным внешним резонатором с учетом распределения оптических полей генерации и накачки в поперечном направлении <i>Кочкуров Л. А., Конюхов А. И., Морозов Ю. А., Морозов М.Ю.</i>	100
Примесная фотопроводимость и вторично-ионный фотоэффект в монокристаллах GaAs <i>Шишкин М. И., Матасов М. Д., Перепелицын Ю. Н., Роках А.Г.</i>	103
СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ	107
Предсказательные методы квантовой механики для оценки частот колебаний молекул в возбужденных электронных состояниях: метод шкал для масштабирования частот <i>Березин М. К., Тен Г. Н., Березин К. В., Березин В. И.</i>	107
Расчет масштабирующих множителей Пулаи для квантово-механических силовых полей молекул в возбужденных электронных состояниях <i>Березин М. К., Тен Г. Н., Березин К. В., Березин В. И.</i>	109
Анализ спектров резонансной флуоресценции молекул при лазерном возбуждении с применением методов <i>ab initio</i> и функционала плотности (DFT-методов) <i>Березин М. К., Тен Г. Н., Березин К. В., Березин В. И.</i>	113
Туннельные эффекты при колебаниях заместителей в ароматических соединениях и их идентификация по смещениям атомов заместителей <i>Березин М. К., Тен Г. Н., Березин К. В., Березин В. И.</i>	117
Моделирование структуры и спектров гидроксизамещенных бензола <i>Эрман М. А., Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Гайсина А. Р.</i>	120
Колебательные спектры глиоксиловой кислоты. Мономеры и димеры <i>Элькин Р. М., Эрман М. А., Степанович Е. Ю., Алыкова О. М.</i>	123
Интерпретация колебательных спектров мономеров и димеров оксалиновой кислоты <i>Нуралиева Д. М., Эрман Е. А., Элькин М. Д.</i>	127
Моделирование колебательных спектров гидроксизамещенных бензойной кислоты <i>Эрман Е. А., Элькин М. Д., Карташев М. В., Гречухина О.Н.</i>	130
Структурно-динамические модели пировиноградной кислоты <i>Джалмухамбетова Е. А., Элькин П. М., Степанович Е. Ю., Шальнова Т. А.</i>	133
Структурно-динамические модели фторбензойной кислоты <i>Элькин П. М., Пулин В. Ф., Карташов М. В., Гречухина П. Н.</i>	137
Моделирование колебательных спектров цианобензойной кислоты <i>Элькин М. Д., Карташов М. В., Гречухина О. Н.</i>	141
МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ОПТИКИ И СМЕЖНЫХ ПРЕДМЕТОВ	145
Принцип Бабинне: Применение к дифракции на полупрозрачных экранах <i>Цой В. И.</i>	145
On the problem of drawbacks of scientific terminology <i>Eremina S. V.</i>	150
Pronunciation instruction in the process of teaching English as the second language for adults <i>Martynova Yu. A.</i>	153
Анализ учебников математики для подготовки абитуриентов физических факультетов <i>Симоненко Г. В., Симоненко О. И.</i>	156

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник частично включены материалы лекций, докладов и сообщений, которые были представлены на 15 - й Международной междисциплинарной молодежной научной школе по оптике, лазерной физике и биофотонике, состоявшейся 27 – 30 сентября 2011 года. В этом году 15 Международная школа для студентов и молодых учёных по оптике, лазерной физике и биофотонике «Saratov Fall Meeting 2011» была посвящена памяти выдающегося американского биофизика Бриттона Чанса. В её рамках прошли различные мероприятия, в том числе были прочитаны два кратких курса лекций по нелинейной спектроскопии биологических тканей (проф. Франческо Павоне, Италия) и по оптической когерентной томографии (проф. Кирилл Ларин, США), тематические семинары, специальная сессия, посвящённая памяти Бриттона Чанса, российско-китайский семинар, специальная сессия студенческих докладов по оптике, лазерной физике и биофотонике, поддержанных Российским Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («У.М.Н.И.К.»), интернет-лекции.

Всего на конференции было зарегистрировано 328 докладов от 211 участников из 22 стран (среди них РФ, США, Канада, Великобритания, Германия, Австрия, Швейцария, Италия, Греция, Португалия, Дания, Финляндия, Украина, Белоруссия, Болгария, Эстония, Иран, Китай, Индия, Тайвань, Сингапур и Новая Зеландия). Российские авторы докладов – ученые из Московского государственного университета, Международного лазерного центра, Института общей физики РАН, Института физической химии и электрохимии РАН, Института биоорганической химии РАН (Москва), С.-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, ОАО ЛОМО (С.-Петербург), Объединенного института ядерных исследований (Дубна), ГНЦ РФ Троицкого института инновационных и термоядерных исследований, Самарского национального исследовательского аэрокосмического университета, Самарского государственного университета, Института систем обработки изображений РАН (Самара), Института прикладной физики РАН (Н. Новгород), Нижегородской медицинской академии, Нижегородского национального исследовательского университета, Тамбовского государственного университета, Волгоградского государственного университета, Астраханского государственного университета, Южного федерального университета (Ростов-на-Дону), Института информатики и проблем регионального управления КБНЦ РАН (Нальчик), Оренбургского государственного университета, Башкирского государственного университета, Института лазерной физики СО РАН, Института физики полупроводников СО РАН (Новосибирск), Иркутского государственного университета, Байкальского института природопользования СО РАН (Улан-Удэ), Амурского государственного университета (Благовещенск), Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, Института радиотехники и электроники СО РАН, Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), Института точной механики и управления РАН (Саратов) и других вузов и научных центров страны. На конференции было представлено 9 пленарных лекций, из которых 3 были представлены через Интернет, 28 приглашенных лекций (из них 21 приглашенная интернет-лекция), 101 устный доклад, 138 стендовых и 52 интернет-доклада. В конференции приняли участие (включая слушателей) более 500 человек.

Пленарные сессии были посвящены обсуждению программирования в оптических исследованиях («Programmable Optics and Programming for Optics: Applications in Biophotonics» Mark Neil, Department of Physics, Blackett Laboratory, Imperial College, UK), визуализации перфузии крови («Blood Perfusion Visualization in Vivo by Synchronous Detection Technique» Alexei A. Kamshilin, Department of Applied Physics, University of Eastern Finland, Finland), нейровизуализации («Optical Neuroimaging», Qingming Luo, Britton Chance Center for Biomedical Photonics, P.R. China), метода фракционного фототермолиза биоткани («Fractional Photothermolysis of Tissues as a New Paradigm in Laser Medicine» Ilya Yaroslavsky, Palomar Medical Technologies, Inc., USA), применений терагерцового излучения для исследований наноразмерных структур («From Nano- to Tera-: Applications of the Terahertz Radiation for Studies of Artificial Material Nanosize Structures», Alexander Shkurinov, Maxim Nazarov, Department of Physics and International Laser Center, M.V.Lomonosov Moscow State University; Anatoly Khodan, A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Russia) и методам эко-фотоники («Eco-Photonics: Optical Diagnostics of Stress Conditions of Aquatic Organisms in Baikal Lake», Igor Meglinski, University of Otago, New Zealand, Maxim Timofeev, Baikal Research Center, Irkutsk State University, Russia).

Характерным для конференции было заметное число докладов, подготовленных совместно учеными России и зарубежных стран (США, Германии, Франции, Великобритании, Финляндии, Польши, Украины, Белоруссии, Китая, Новой Зеландии и др.).

Российско-китайский семинар провели проректор по научной работе и директор центра биомедицинской фотоники имени Бриттона Чанса Хуажонского университета профессор Чинмин Ло и заведующий кафедрой оптики и биофотоники СГУ В.В. Тучин.

На сессии, посвящённой памяти Бриттона Чанса, выступили ученики профессора, профессор Хуажонского университета Чинмин Ло и профессор университета Отаго (Новая Зеландия) Игорь Меглинский. Они поделились воспоминаниями о выдающемся профессоре, рассказали о его научных достижениях и методах обучения, а также представили несколько фотографий учёного. О знакомстве с Бриттоном Чансом рассказал также В.В. Тучин, он представил свои памятные фотографии и фотографии профессора Мэрилендского университета в Колледж-Парке (США) Ю Чена – ученика Бриттона Чанса.

Приглашенные лекции по современным проблемам биофотоники, прозвучавшие на семинаре «Оптические технологии в биофизике и медицине XIII», касались применения методов ИК Фурье спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии для исследования меланом и меланоклеточных невусов, модернизации метода рентгеновской визуализации биообъектов и объектно-ориентированному Монте-Карло моделированию биомедицинских изображений. Всего на семинаре было представлено 4 приглашенных лекции, 12 устных и 51 стендовый доклад.

На семинаре «Лазерная физика и фотоника-XIII» было сделано 16 устных докладов, 26 стендовых докладов и 4 интернет-доклада. Семинар характеризовался высокой степенью участия молодых ученых и студентов, которые были соавторами многих устных докладов и представляющими соавторами почти всех докладов стендовой секции. Все они – представители российских вузов. Для тематики докладов характерен рост междисциплинарных связей, а также работ по математическому моделированию процессов и систем, имеющих непосредственное прикладное значение.

В секции «Спектроскопия и молекулярное моделирование XII» было представлено 38 докладов: устных – 11, стендовых – 26 и 1 доклад в интернет-сессии. Основная направленность докладов – моделирование структуры, спектров, вычисление механических и электрооптических параметров молекул и комплексов, интерпретация на его основе экспериментальных спектров и свойств веществ.

На седьмом семинаре «Нанобиофотоника» в 2011 г. было представлено 5 устных докладов, 4 постера, 1 приглашенная интернет-лекция и 1 интернет-сообщение. Семинар был организован усилиями сотрудников Лаборатории нанобиотехнологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (ИБФРМ РАН).

В этом году значительная часть семинара «Менеджмент и коммерциализация высоких технологий - VIII» проходила в рамках отчетного и предварительного отборочного тура по Программе 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 им. Н.Г.Чернышевского, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, работающими в программе.

Семинар-лекторий «Современная оптика X» организован для молодых ученых, аспирантов и студентов естественных научных направлений, а также для школьников специализированных лицеев. Форма проведения семинара – лекция с последующим активным обсуждением предмета лекции.

Работа семинара «Английский язык как средство коммуникации в научном сообществе X» прошла в форме сессии устных докладов, на которой председательствовал доцент СГУ А.Б. Правдин. В работе семинара приняло участие 50 человек, в том числе участники, зарегистрировавшиеся на других семинарах конференции.

Секция «История, методология и философия оптического образования IV» традиционно включала семинар, на котором были представлены устные доклады участников, и заседание круглого стола.

На семинаре «Нелинейная динамика II» рассматривался широкий круг вопросов, традиционно относящихся к этой междисциплинарной области науки.

Впервые в этом году проводилась секция «Низкоразмерные структуры». На секции было представлено 23 доклада, из них устных – 10, постерных – 10 и 3 интернет-доклада. Семинар характеризовался высокой степенью участия молодых ученых и студентов, которые были соавторами большинства устных докладов и докладчиками в стендовой секции. Тематика докладов, представленных в устной форме, была достаточно широкой и включала результаты как теоретических, так и экспериментальных исследований. Были отражены проблемы нанoeлектроники, биомедицины, развития

приложения программного обеспечения для моделирования структур и физико-химических свойств нанокластеров, а также представлены проблемы создания различных нанобъектов и упорядоченных структур.

Семинар «Telemedicine VI» во второй раз прошел при официальной информационной поддержке International Society for Telemedicine and eHealth (ISfTeH) – Международного общества по телемедицине и электронному здоровью, официального партнера Всемирной организации здравоохранения (WHO). Целью семинара стало привлечение молодых ученых, студентов к тематике проблем современного электронного языка медицины, под которым следует понимать различные направления телемедицины и электронного здоровья. Такой подход обусловлен наличием в E-Health большого количества IT, в том числе проблематика создания, сохранения и передачи медицинских изображений высокого разрешения, параметров связи, проблем коммуникации врачей с коллегами и пациентами с помощью веб-платформ, мессенджеров, некоторых научных социальных интернет-сетей, видеоконференции. В 2011 г. особое внимание было уделено развитию направлений телемедицины и электронного здоровья в Саратовской области, их значимости для создания международных стандартов этих междисциплинарных областей.

Каждый год значительное место на конференции занимает интернет-секция. Общее число интернет-докладов, представленных на семинаре «Интернет - Биофотоника IV», составило 31, из них 3 пленарные лекции, 12 приглашенных лекций и 16 докладов. Участники из США, Канады, России, Швейцарии, Германии, Австрии, Великобритании, Португалии, Белоруссии, Китая, Индии, Сингапура и Новой Зеландии размещали свои доклады на веб-сайте конференции, который был доступен в течение конференции и будет доступен для пользователей в течение всего года до следующей конференции. Всего на сайте конференции было зарегистрировано 76 интернет-докладов, включая доклады, поданные на другие секции. Пленарные лекции были представлены в виде слайдов, сопровождавшихся голосом докладчика, и транслировались на всю аудиторию. Темы докладов касались различных методов оптической диагностики. Использование специально разработанного программного обеспечения позволило провести on-line дискуссию по большинству представленных докладов. С начала публикации объявления о проведении конференции SFM 2011 на сайте побывало более 3000 человек. За это время ими было просмотрено более 55000 страниц. Всего на сайте SFM зарегистрировано 1018 человек (133 новых участника зарегистрировались в этом году). В 2011 г. на сайте SFM побывало 317 зарегистрированных пользователей из 30 стран.

В этом году в рамках конференции была проведена 2-я специальная интернет-секция 7-й рамочной программы Еврокомиссии, программа «Фотоника для жизни», 5-я подпрограмма «Программное обеспечение для моделирования и анализа данных в биофотонике» (Special Internet Session of European Network of Excellence for Biophotonics. WP 5: Software for Modeling and Data Analysis in Biophotonics). Общее число интернет-докладов, представленных на этом семинаре, составило 10, из них 3 приглашенные интернет-лекции и 7 интернет-докладов из России, США, Новой Зеландии, Германии и Италии. Темы докладов касались различных аспектов разработки программного обеспечения для моделирования и анализа данных в области биофотоники.

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 2012 году.

Председатель 15-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, заслуженный деятель науки РФ, профессор, доктор физико - математических наук *В. В. Тучин*
 Секретарь 15-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, кандидат физико - математических наук *Э. А. Генина*
 Редактор сборника материалов 15-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, член организационного комитета конференции доцент, доктор физико - математических наук *Г. В. Симоненко*

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Определение метрологических характеристик тромбоцитарных агрегатов методом цифровой микроскопии*В. А. Дубровский, С. О. Торбин, А. А. Елисеева, К. И. Гарина*

Методом цифровой микроскопии проведено исследование агрегации тромбоцитов плазмы крови с индуктором – раствором АДФ. Экспериментально показано, что максимальное количество тромбоцитарных агрегатов формируется при равенстве объемов исследуемой плазмы и раствора АДФ, что соответствует рекомендации изготовителя индуктора. Одновременно цифровая микроскопия позволила выявить особенность – тромбоцитарные агрегаты наибольших размеров формируются при ином соотношении объемов «плазма - раствор индуктора» 1:2. Метод цифровой микроскопии представляется перспективным, он может дать дополнительные сведения о процессе и результатах агрегации тромбоцитов *in vitro*.

Введение

Исследование агрегации тромбоцитов (PLT – platelet) является важным инструментом для оценки наследственных и приобретенных дефектов в функционировании тромбоцитов. Измерение характеристик агрегации тромбоцитов используется для диагностики ряда заболеваний, анализа антиагрегационной способности фармакологических препаратов, оценки жизнеспособности тромбоцитарной массы при переливании крови и многое другое. Как правило, исследования PLT агрегации проводятся с использованием индукторов: коллагена (collagen), аденозина дифосфата (АДФ; ADP – adenosine diphosphate), арахидоновой кислоты (arachidonic acid), тромбина (thrombin), ристоцетина (ristocetin) [1]. Немало работ посвящено оптимальному подбору соотношения объема жидкости, содержащей тромбоциты (плазма или цельная кровь), к объему того или иного индуктора, а также определению стабильности работы индукторов, например, в зависимости от сроков и условий их хранения [2].

Приборы для исследований процесса агрегации тромбоцитов (агрегометры) построены на ряде физических принципов и явлений, среди них: турбидиметрия, нефелометрия, люминесцентный анализ, проточная цитометрия (счет и измерение частиц в потоке исследуемой жидкости), импедансометрия. Первый агрегационный тест в лабораторной медицинской практике был выполнен с использованием обогащенной тромбоцитами плазмы (PRP – platelet-rich plasma) на основе оптического метода [3], турбидиметрия остается наиболее популярным и простым методом агрегометрии. Лишь спустя почти 20 лет появился метод оценки агрегации тромбоцитов на основе измерения электропроводности цельной крови (метод WB – whole blood) [3,4]. Метод проточной цитометрии является более сложным по отношению к турбидиметрическому, однако, его чувствительность значительно выше, например, [5,6]. На практике измеряемыми параметрами агрегации являются: кинетика процесса агрегации тромбоцитов, скорость их агрегации, концентрация тромбоцитов и их агрегатов, средний радиус PLT агрегатов.

В настоящее время существует множество агрегометров разного типа, например, серия приборов корпорации Chrono-log, фирмы Helena Laboratories, корпорации Bio/Data, анализаторы агрегации тромбоцитов AP2110, а также отечественные приборы – анализатор агрегации тромбоцитов АТ-02 и серия приборов предприятия Биола. Обращают на себя внимание последние, которые являются лазерными, интересны по физическим принципам, лежащим в основе их действия, и в отличие от многих других способны не только измерять традиционные параметры, но и средний радиус PLT агрегатов [7–8]. Отметим, что в последние годы существует тенденция разработки и создания комплексных приборов, в которых используются несколько физических принципов одновременно.

В практической медицине важным является не только количество формируемых тромбоцитарных агрегатов, но и их размеры. По нашему мнению, несмотря на серьезную проработку вопросов агрегометрии, этим метрологическим задачам уделяется недостаточное внимание, представляется целесообразной разработка подходов к определению размеров PLT агрегатов, их распределению по размерам. В настоящей работе делается первая попытка авторов проработать эти задачи на основе цифровой микроскопии.

Техника эксперимента

Объектом исследования являлась обогащенная тромбоцитами плазма, индуктором – раствор АДФ. В каждом из экспериментов объем плазмы оставался фиксированным и составлял 50 мкл. Содержание индуктора в физиологическом растворе – 0.1 мг/мл. Раствор индуктора добавлялся в

заданный объем плазмы, при этом соотношение объемов раствора «индуктор/плазма» в разных опытах варьировалось 0.25; 0.5; 1; 1.5; 2. Смесь «PRP + ADP» наносилась в виде капли на стекло и анализировалась с помощью цифрового микроскопа.

Коэффициент увеличения объектива оптического микроскопа $40\times$, а окуляра $10\times$, так что увеличение микроскопа ЛОМО БИОМЕД в целом составляло 400 при величине поля зрения около 200 мкм. К окуляру микроскопа подключалась полихромная цифровая камеры Logitect-Quick Cam с разрешением 2 мегапикселя. Такую комбинацию оптического микроскопа с ПЗС камерой будем называть оптическим «цифровым микроскопом». CCD подключалась к персональному компьютеру.

Пространственная чувствительность (масштаб) устройства определялась с помощью камеры Горяева – устройства широко применяемого в медицине для счета форменных элементов крови и других клеток. Под термином «пространственная чувствительность» будем понимать количество пикселей на единицу длины объекта; в наших экспериментах этот параметр составлял 8 пкс/мкм. Для каждой пробы с данным разведением индуктора изготавливалось 30 фотоизображений в различных областях анализируемой капли. Типичные фотокадры представлены на рис.1.

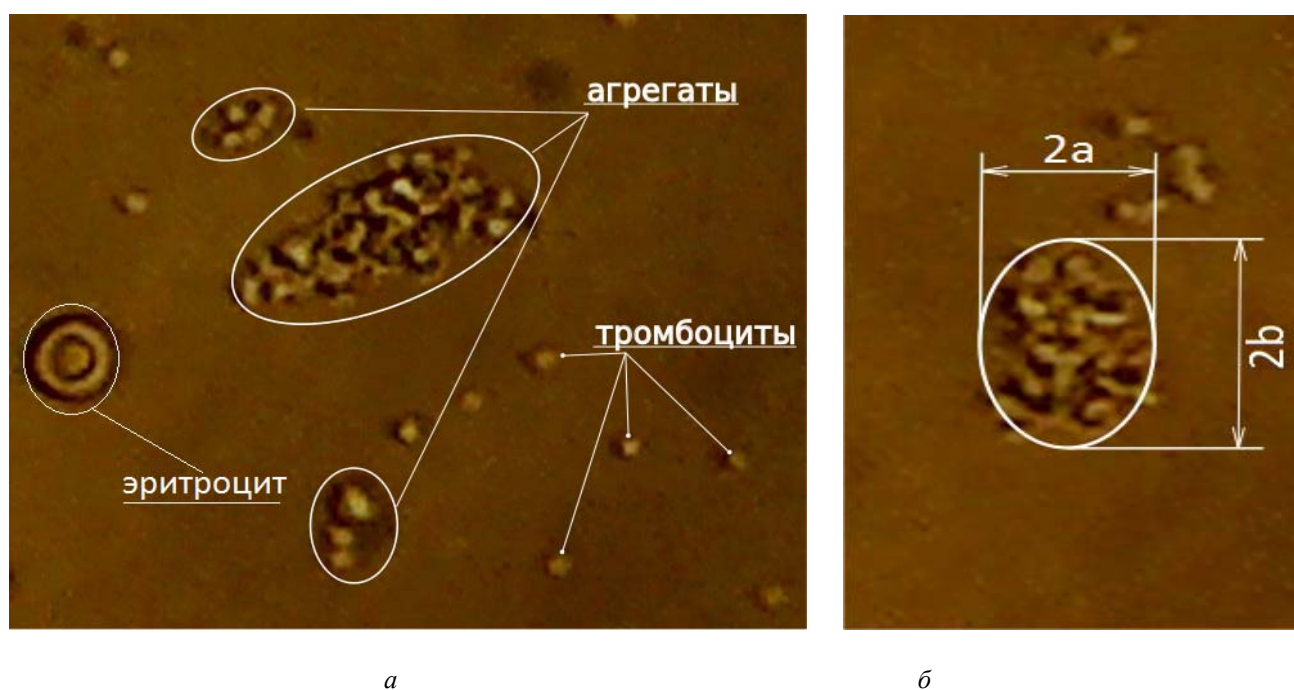


Рис.1. Фотоизображения тромбоцитов и их агрегатов: *а* – для сравнения размеров тромбоцитов и их агрегатов приведено изображение эритроцита; *б* – размеры эллипса «*а*» и «*б*» позволяют приблизительно оценить площадь, занимаемую PLT агрегатом

Таким образом, с учетом вариантов разведения индуктора общее количество анализируемых фотокадров составляло 150 шт. Математическая обработка фотоизображений сводилась к нахождению количества агрегатов для каждого из образцов (по 30 фотокадрам) и определению эффективного размера каждого из агрегатов. Последнее позволяет оценить распределение PLT агрегатов по их размерам. Под эффективным размером агрегата тромбоцитов понимаем следующее. Площадь каждого агрегата аппроксимировалась эллипсом с длинами полуосей «*а*» и «*б*». Естественно, в силу разнообразия форм агрегатов, каждому из них подбирался наиболее оптимальный по площади эллипс с соответствующими размерами полуосей. Площадь эллипса составляет $S_1 = \pi \cdot a \cdot b$; приравнявая S_1 площади круга $S_2 = \pi r^2$, находим эффективный радиус PLT агрегата $r = (a \cdot b)^{1/2}$.

Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлена зависимость количества агрегатов тромбоцитов всех размеров от объема индуктора, добавляемого к фиксированному объему плазмы (PRP, 50 мкл). Из рис. 2 видно, что при объеме раствора АДФ 50 мкл имеется оптимум в количестве образующихся агрегатов тромбоцитов. Это означает, что максимальный «выход» PLT агрегатов происходит при равенстве объемов исследуемой плазмы и индуктора, что соответствует рекомендации изготовителя индуктора. Подобное соответствие

рекомендациям изготовителя в отношении степени разведения крови физиологическим раствором (WB – метод, импедансометрия) для иных индукторов описан в [1].

Распределение тромбоцитарных агрегатов по размерам представлено на рис. 3. Из рисунка видно, что максимальное количество агрегатов соответствует их размерам с эффективным радиусом $r = 6$ мкм, следовательно, диаметром 12 мкм. Сопоставляя средний диаметр тромбоцита (3 мкм) с эффективным диаметром агрегата и сравнивая их соответствующие площади, можем качественно оценить количество тромбоцитов в агрегате. Для $r = 6$ мкм их количество составляет величину порядка 16 шт. При этом мы исходим из плотной упаковки тромбоцитов в агрегате и рассматриваем лишь соотношение площадей тромбоцитов и их агрегатов, а не объемов. Последнее обусловлено тем, что полученные фото (например, рис.1) несут качественную информацию о площадях, а не об объемах.

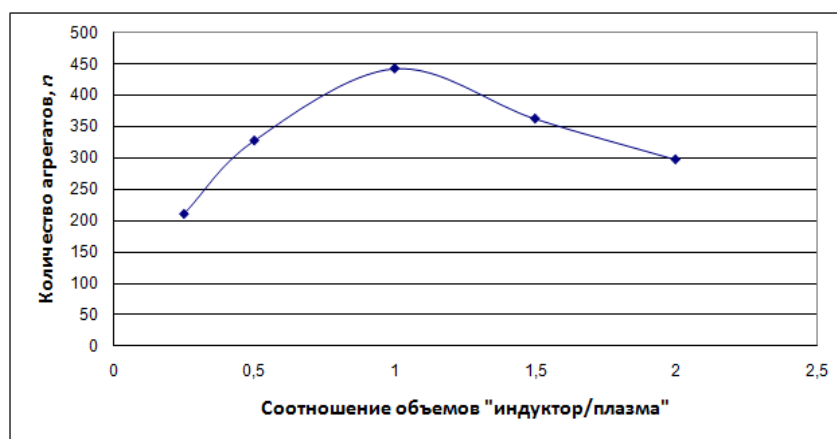


Рис.2. Зависимость числа PLT агрегатов «n» от соотношения объемов раствора «индуктор/плазма»

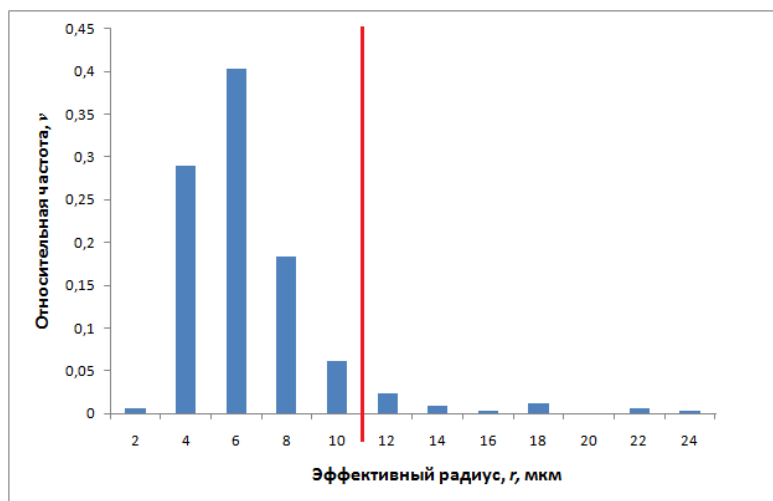


Рис. 3. Гистограмма распределения тромбоцитарных агрегатов по размерам; соотношение объемов раствора АДФ и плазмы 1.5

Подобным же образом можно сопоставить площадь, занимаемую эритроцитом, с площадью эллипса, охватывающего тромбоциты агрегата (рис.1), и оценить возможное количество тромбоцитов в рамках площади эритроцита.

Представляется важным отметить, что для других соотношений объемов «индуктор/плазма» гистограммы, подобные рис.3, имели приблизительно ту же форму с максимумом количества агрегатов в точке $r=6$ мкм, однако их количество в этой точке варьировалось (рис. 4). Из рис.4 видно, что при соотношении объемов индуктора и плазмы 1:1 количество агрегатов с размером 12 мкм (двойной эффективный радиус) максимально.

Из анализа гистограмм, подобных рис.3, но для иных соотношений объемов «индуктор/плазма» было замечено, что количество крупных PLT агрегатов подчиняется определенной закономерности. Для получения этой зависимости нижний предел эффективного радиуса крупных агрегатов был избран равным $r=11$ мкм (вертикальная линия на рис.3). Оценки, аналогичные предыдущим, показывают, что «пороговому» значению размера агрегата соответствует количество тромбоцитов в агрегате порядка 50 шт.

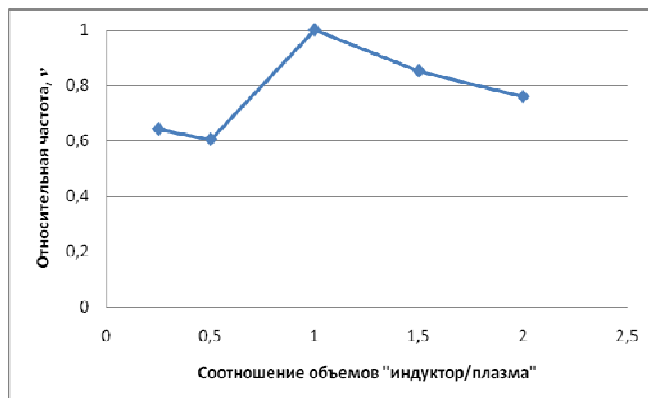


Рис.4. Зависимость количества тромбоцитарных агрегатов с величиной эффективного радиуса $r=6$ мкм от соотношения объемов «индуктор/плазма»

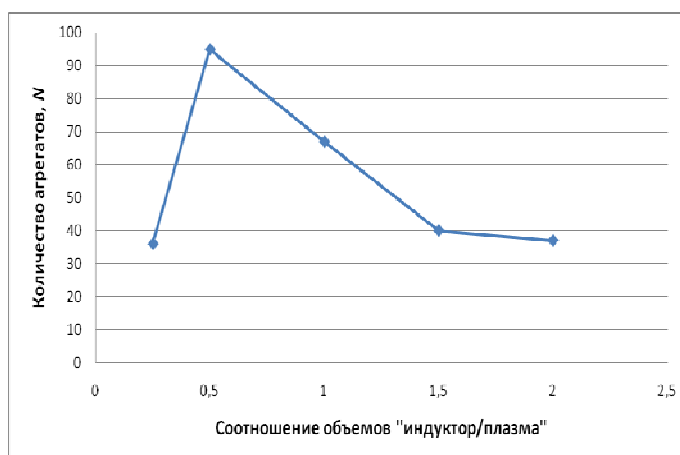


Рис.5. Зависимость количества крупных тромбоцитарных комплексов, эффективный радиус которых превышает пороговое значение $r=11$ мкм, от соотношения объемов раствора АДФ и плазмы

Из рис.5 видно, что в точке 0.5 имеется максимум количества крупных агрегатов n . Интересно отметить, что максимум общего количества тромбоцитарных агрегатов n (см. рис.2) и максимум количества крупных агрегатов N сдвинуты по шкале соотношения объемов «индуктор–плазма». Это свидетельствует о том, что максимальное количество PLT агрегатов n действительно формируется при равенстве объемов индуктора и плазмы и это соответствует рекомендациям производителя индуктора. Однако при этом условии число формируемых агрегатов максимально, но их размеры невелики. Агрегаты больших размеров образуются при соотношении объемов «индуктор/плазма» 1:2.

Сопоставление рис. 4 и 5 показывает, что снижение доли объема раствора АДФ в смеси «индуктор–плазма» от 1:1 к 0,5:1 приводит к уменьшению количества агрегатов с эффективным радиусом 6 мкм (см. рис.4) с одновременным повышением количества более крупных агрегатов с эффективным радиусом более 11 мкм (см. рис.5). Или иначе: при уменьшении соотношения объемов «индуктор–плазма» более мелкие по размерам агрегаты преобразуются в более крупные.

Заключение

Методом цифровой микроскопии показано, что максимальное количество тромбоцитарных агрегатов формируется при соотношении объемов исследуемой плазмы и раствора АДФ 1:1, что соответствует рекомендации изготовителя индуктора, полученной иным методом. В то же время цифровая микроскопия позволила выявить особенность – агрегаты тромбоцитов наибольших размеров формируются при ином соотношении объемов «плазма – раствор индуктора» 1:2. Полагаем, что метод цифровой микроскопии может дать дополнительные сведения о процессе и результатах агрегации тромбоцитов *in vitro*.

Список литературы

1. Podczasy J. J., Lee J., Vucenik I. // Clin Appl Thrombosis/Hemostasis. 1997. Vol. 3, № 3. P.190–195.
2. Vucenik I., Podczasy J. J. // Clin Appl Thrombosis/Hemostasis. 1998. Vol. 4, № 4. P.253–256.
3. Dyszkiewicz-Korpany A. M., Frenkel E. P., Sarode R. // Clin Appl Thrombosis/Hemostasis. 2005. Vol. 1, № 1. P.25–35.
4. Cardinal D. C., Flower R. J. // J. Pharmacol. Method. 1980. Vol.3. P.135–158.
5. Sbrana S., Della P. F., Rizza A. et al. //Cytometry B Clin Cytom. 2008. Vol.74, № 1. P. 30–9.
6. Serebuany V. L., McKenzie M. E., Meister A. F. et al. //The European Journal of Heart Failure. 2002. №4. P.461–467.
7. Габбасов З.А., Попов Е.Г., Некрасова А.А. и др. // Кардиология. 1987. № 2. С.37–41.
8. Габбасов З.А., Попов Е.Г., Гаврилов И.Ю. и др. // Лабораторное дело. 1989. № 10. С.15–18.

Численное моделирование генерации и распространения акустических волн в многослойной биоткани под воздействием импульсного лазерного излучения

С. А. Макаров

В работе представлена численная модель, позволяющая рассчитывать эволюцию распределения акустических величин (давления и скорости) в многослойных биотканях для осесимметричных источников с заданным временным профилем мощности.

Введение

В настоящей работе представлена математическая модель оптоакустического (ОА) эффекта в биотканях и проведены соответствующие численные расчеты применительно к коже и подкожным слоям. Модель учитывает наличие вязкости и других механизмов релаксации в биологических средах, причем модельный параметр затухания явным образом связывается с результатами экспериментов по затуханию ультразвука в биотканях. Также показывается роль акустического типа граничного условия на поверхности, вблизи от которой происходит ОА-генерация.

Математическая модель

Волновое уравнение, описывающее термоупругую генерацию в среде без затухания и теплопроводности, имеет вид [1]

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) p = - \frac{\beta}{C_p} \frac{\partial H}{\partial t},$$

где $p(\mathbf{r},t)$ – акустическое давление, $H(\mathbf{r},t)$ – плотность поглощенной мощности, β – коэффициент объемного расширения, C_p – удельная теплоемкость, c – скорость звука. Теплопроводностью реальных биотканей для генерируемых в них ультразвуковых импульсов с длинами волн ~ 0.1 – 1 мм можно пренебречь, что легко показать, сравнивая для таких длин волн в уравнении теплопроводности

$$\rho_0 C \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T(\mathbf{r},t) + H(\mathbf{r},t)$$

величины, соединенные знаком равенства. Учет вязкости среды приводит к уравнению:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \left(p + \frac{\eta_e}{\rho_0 c^2} \frac{\partial p}{\partial t} \right) = \frac{\beta c^2}{C_p} \left[\frac{\partial H(\mathbf{r},t)}{\partial t} - \frac{\eta_e}{\rho_0} \nabla^2 H(\mathbf{r},t) \right],$$

где $\eta_e = \xi + 4\eta/3$, ξ и η – коэффициенты вязкости (сдвиговой и объемной) для рассматриваемой среды [2]. Как и в случае с теплопроводностью, для мягких биотканей и генерируемых на практике ОА-импульсов уравнение упрощается: вторым слагаемым в квадратных скобках можно пренебречь. В более общей форме уравнение модели имеет вид

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \left(p + \chi \frac{\partial p}{\partial t} \right) = \frac{\beta c^2}{C_p} \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

где введен модельный параметр затухания χ . Этот параметр можно напрямую связать с экспериментальными данными по затуханию ультразвука в биотканях. Для этого запишем одномерный вариант уравнения (1) для распространения плоских волн в среде с затуханием при отсутствии источников:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(p + \chi \frac{\partial p}{\partial t} \right). \quad (2)$$

Наложим граничное условие:

$$p(z, t)|_{t=0} = p_0 e^{i\omega t} \text{ – гармоническое возбуждение.}$$

Ищем решение уравнения (2) в виде затухающей гармонической волны с коэффициентом затухания α :

$$p(z, t) = p_0 e^{i\omega(t-z/c)} e^{-\alpha z} = p_0 e^{i\omega t - z(\alpha + i\omega/c)}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), получим

$$\alpha = \frac{\chi \omega^2}{2c} \quad (4)$$

при условии, что

$$\chi \ll \frac{2}{\pi f}, \quad (5)$$

где f – частота сигнала. Взяв значение α из справочных данных по затуханию ультразвуковых волн в биотканях, находим

$$\chi = \frac{2c\alpha}{\omega^2}. \quad (6)$$

Например, для 10 МГц затухание в крови 29,35 Нп/м (255 дБ/м). Тогда, при $c=1500$ м/с (типичное значение для мягких биотканей), $\chi \approx 2 \cdot 10^{-11}$ с, $1/f = 10^{-7}$ с, т.е. условию (5) биоткани удовлетворяют с большим запасом.

Для осесимметричного случая уравнение (1) запишется в виде

$$\frac{\partial^2 p(r, z, t)}{\partial t^2} = c^2 \left[\frac{\partial^2 \left(p + \chi \frac{\partial p}{\partial t} \right)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \left(p + \chi \frac{\partial p}{\partial t} \right)}{\partial r} + \frac{\partial^2 \left(p + \chi \frac{\partial p}{\partial t} \right)}{\partial z^2} \right] + \frac{\beta c^2}{C_p} \frac{\partial H(r, z, t)}{\partial t}. \quad (7)$$

Второй порядок производной по времени в (7) заставляет задать два начальных условия в точке $t=0$: значение самой функции и её первой производной:

$$\begin{aligned} p|_{t=0} &= 0 \\ \frac{\partial p}{\partial t}|_{t=0} &= 0. \end{aligned}$$

Значение же второй производной по времени в точке $t=0$ определяется самим волновым уравнением:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \Big|_{t=0} = \frac{\beta c^2}{C_p} \frac{\partial H(r, z, t)}{\partial t} \Big|_{t=0}.$$

Граничные условия на той части границы, куда волна ещё не дошла, роли не играют. Примем, что они соответствуют акустически мягкой границе:

$$p(r, z, t)|_{r=r_{max}} = 0$$

$$p(r, z, t)|_{z=z_{max}} = 0.$$

Однако на верхней граничной поверхности моделируемой области, вблизи которой происходит генерация ОА-импульса, нужно рассматривать два случая:

1. Случай акустически мягкой границы

$$p(r, z, t)|_{z=0} = 0.$$

2. Случай акустически жесткой границы

$$\frac{\partial p}{\partial z}|_{z=0} = 0.$$

Кроме того, геометрия задачи диктует дополнительное краевое условие на оси:

$$\frac{\partial p}{\partial r}|_{r=0} = 0.$$

Наконец, если присутствует разделение области на несколько слоев с разными акустическими свойствами, необходимо добавить условия на границах разделов:

$$\frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p}{\partial z}|_{z=zL-0} = \frac{1}{\rho_{L+1}} \frac{\partial p}{\partial z}|_{z=zL+0}.$$

Здесь zL – граница раздела слоев, ρ_L – плотность слоя L . Для численного решения уравнения (7)

использовался метод конечных разностей [3, 4].

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим однослойную среду и смоделируем ОА-импульс от теплового источника, пространственное распределение мощности которого является экспоненциальным по глубине и гауссовым – в радиальном направлении. Максимальная мощность источника 1 Вт, радиус пучка 2 мм, характерная глубина проникновения 1 мм, длительность импульса 1 мкс, длительности фронта и спада 0.1 мкс, шаг временной сетки 1 нс, шаг пространственной сетки 0.01 мм, теплоемкость 3000 Дж/(кг×К), коэффициент теплопроводности 0.306 Вт/(м×К), плотность 1012 кг/м³, скорость звука 1492 м/с, коэффициент объемного расширения 4·10⁻⁴, коэффициент ослабления гармонической волны на 1МГц 100 Нп/м, верхняя граница – акустически мягкая.

Для случая среды без потерь ($\alpha = 0$) при генерации только положительным фронтом импульса получаем результаты, изображенные на рис.1а для распределения давления, а на рис.1б изображена зависимость от времени верхней частоты ОА-импульса, определяемой как $F_m = c/(2\Delta x)$, где c – скорость звука, Δx – расстояние между максимумом и минимумом давления. Рис.1б достаточно информативен. Во-первых, на нём явно видна угловая точка – минимум вблизи момента времени 1 мкс. Он соответствует началу образования отрицательной фазы давления в ОА-импульсе, т.е. позволяет достаточно четко разделить эволюцию ОА-импульса на две стадии – формирование и распространение. Во-вторых, на стадии распространения верхняя частота (при заданных параметрах источника) медленно возрастает, составляя в среднем 1 МГц. Это позволяет решить вопрос о привязке параметра затухания к частоте по экспериментальным данным затухания ультразвуковых волн в биотканях. Полагая в формуле (6) частоту равной 1 МГц, и взяв из справочных данных для данного биоматериала затухание ультразвука (например, для 1 МГц затухание в мышцах равно 17.265 Нп/м), определяем введенный модельный параметр затухания χ однозначно. Для $\alpha = 100$ Нп/м на частоте 1 МГц (что выше затухания в мягких биотканях) результаты изображены на рис. 1(в, г).

Видно, что наличие затухания приводит как к уменьшению амплитуды ОА-импульса, так и к уменьшению его крутизны на переходе от положительной полярности к отрицательной. Между тем даже такое сильное затухание не приводит к существенным искажениям переднего и заднего фронтов ОА-импульса, что говорит об их преимущественно низкочастотном спектральном составе. Существенным отличием зависимости верхней частоты от времени для случая затухания (рис.1г) является её слабоубывающий (почти постоянный) характер на стадии распространения после некоторого момента времени (около 3 мкс), т.е. высокочастотные составляющие постепенно исчезают из спектра.

При постоянном параметре затухания χ согласно (4) величина затухания для гармонической волны будет пропорциональна квадрату частоты:

$$\alpha = \frac{\chi \omega^2}{2c} \sim f^2.$$

Однако, согласно экспериментальным данным [5], затухание в биотканях редко следует этому закону. Например, для эпителия, жировой и мышечной тканей затухание в диапазоне до 10 МГц растет примерно пропорционально частоте и при измерениях его часто относят к 1 МГц (таблица) [6]. В более сложных случаях зависимость затухания от частоты выражается в дробных степенях частоты. Отклонения от квадратичной зависимости объясняются наличием специфических механизмов релаксации при распространении ультразвуковой волны в биотканях [7].

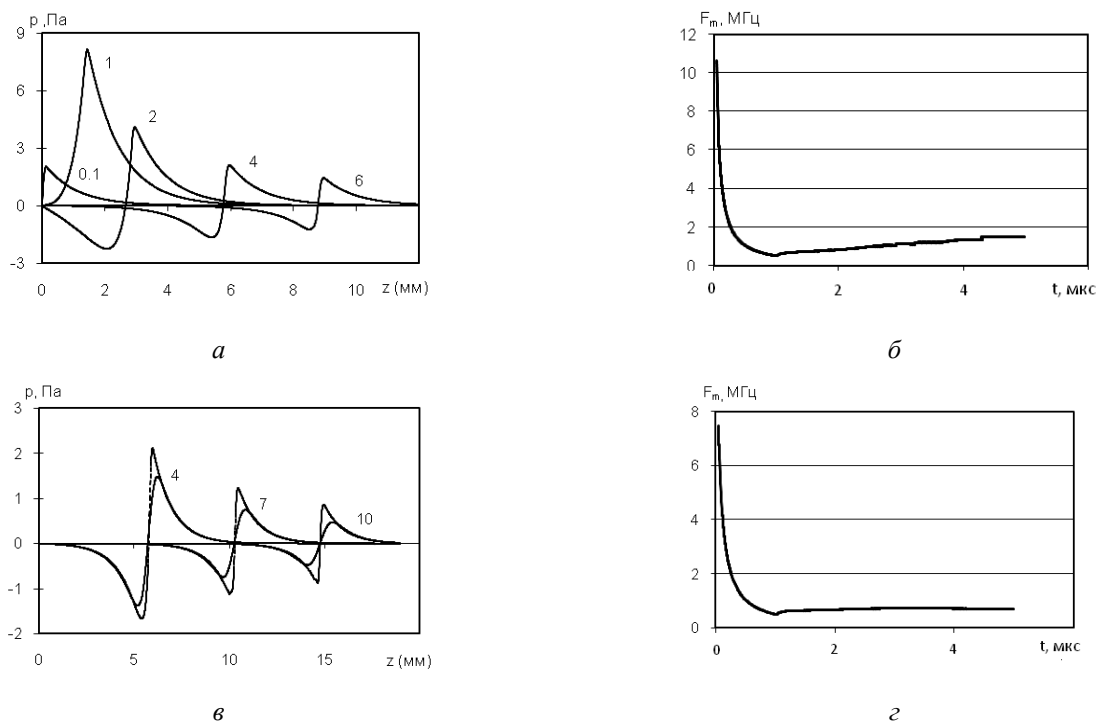


Рис. 1. Распределение давления на оси в различные моменты времени для ОА-импульса и зависимость от времени верхней частоты при отсутствии затухания (а,б) и при затухания 100 Нп/м на 1МГц (в,г). Числа рядом с кривыми – время в микросекундах

Акустические параметры некоторых биотканей и воды

Биоткань	Плотность, кг/м ³	Характеристический импеданс $\times 10^{-6}$, кг м ⁻² с ⁻¹	Акустическое ослабление, дБ/см/МГц
Эпителий	1012~1065	1.51~1.84	3.7
Жировая ткань	950	1.38	1
Мышца	1070	1.69	1.5
Кровь	1060	1.62	0.15
Вода	993	1.516	0.0022

Но ввиду слабой зависимости от времени на стадии распространения (рис.1г) и относительно слабого влияния затухания на фронты импульса, верхнюю частоту можно считать постоянной и осуществлять привязку к ней модельного параметра затухания χ .

Если длительность импульса источника не слишком велика, то, поскольку второй фронт (т.е. срез) импульса также является источником акустического импульса, форма результирующего ОА-сигнала существенно изменится. В качестве примера был рассчитан ОА-импульс (рис. 2) в многослойной модели кожи и подкожных слоях, возникающий при воздействии на кожу светового

импульса мощностью 1 Вт с гауссовым профилем интенсивности, с длиной волны 633 нм, форма по времени представляла собой трапецию длительностью 1 мкс, с временем нарастания и спада 0.1 мкс, при этом распределение поглощенной мощности в коже рассчитывалось по методу Монте-Карло с параметрами, взятыми из [8]. Видно, что при акустически мягкой верхней границе результирующий ОА-импульс является трехполярным (рис. 2а). Если же граница акустически жесткая, то импульс оказывается в итоге двухполярным (рис. 2б). Амплитуда генерируемого сигнала заметно больше при жесткой границе. Кроме того, из рисунков видно, что действие обоих фронтов импульса источника на генерируемый сигнал симметрично противоположно. Также видно, что отражения на границах раздела слоев «эпителий – жировая ткань» и «жировая ткань – мышечная ткань» слабые, т.е. большая часть энергии ОА-импульса проходит через границы.

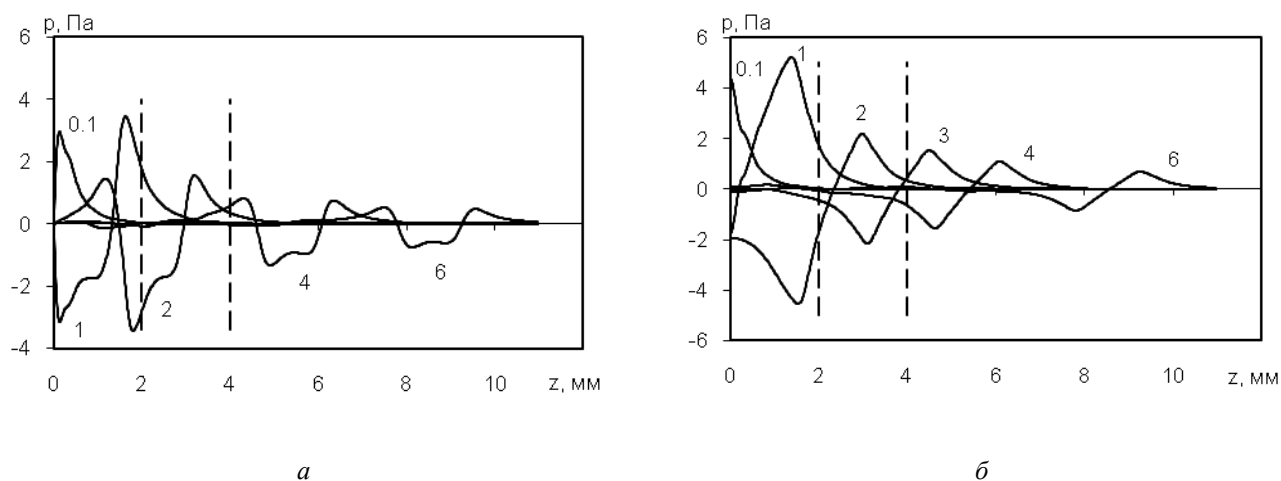


Рис. 2. Форма ОА-сигнала в трехслойной биоткани (эпителий, жировая ткань, мышечная ткань): а–при акустически мягкой; б–акустически жесткой верхней границе. Числа рядом с кривыми – время в микросекундах. Границы раздела слоев–на глубине 2 и 4 мм (штриховые вертикальные линии)

Заключение

Создана математическая модель термоупругой генерации и распространения акустических волн в многослойных биотканях с затуханием. Показано, что для описания ОА-эффекта в типичных мягких биотканях допустимо использование упрощенного волнового уравнения, в котором источник определяется первой производной от поглощенной мощности.

На основе полученных уравнений создана численная модель, позволяющая рассчитывать эволюцию распределения акустических величин (давления и скорости) в многослойных биотканях для осесимметричных источников с заданным временным профилем мощности. Моделирование для кожи и подкожных слоев (жировая, мышечная ткань) показало, что затухание в мягких биотканях позволяет ОА-импульсу (в отличие от оптического излучения, явившегося его причиной), распространяться на значительные расстояния (сантиметры), что может быть использовано в новых медицинских технологиях.

Список литературы

1. Ku G., Wang L. V. // Medical Physics. 2000. Vol. 27, №. 5. P. 1195–1202.
2. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Гидродинамика. Теоретическая физика Т.6. Л.: Наука, 1986. 736 с.
3. Du Fort E. C., Francel S. P. // Math. Tables and other Aids to Computation. 1953. Vol. 7. P. 135.
4. Рихтмайер Р., Мортон К. Разностные методы решения краевых задач. М.: Мир, 1972. 418 с.
5. Демин И. Ю., Прончатов-Рубцов Н. В. Современные акустические методы исследований в биологии и медицине : учеб.-метод. материалы по программе повышения квалификации «Хранение и обработка информации в биологических системах». Н. Новгород, 2007. С. 10.
6. Zhao Z. Pulsed photoacoustic techniques and glucose determination in human blood and tissue : doctoral thesis. University of Oulu, Finland. 2002. P. 104.
7. Применение ультразвука в медицине. Физические основы : пер. с англ. , под ред. К. Хилла. М.: Мир, 1989. С.127–132.
8. Тучин В.В. // УФН. 1997. Т.167, №.5. С. 518–525.

Моделирование температурных полей в коже и подкожных слоях

С. А. Макаров

Предложена модель для нахождения распределения температуры в коже и подкожных слоях от воздействия импульсных тепловых источников с осевой симметрией, учитывающая наличие источников биологического тепла, кровотока и тепловой обмен с окружающей средой.

Введение

В последние годы изучению теплового эффекта, возникающего при воздействии лазерного излучения на кожу, уделяется достаточно большое внимание [1–6], что обусловлено его важностью для медицинских и косметологических применений лазеров. При этом, как правило, пренебрегают наличием начального (до теплового воздействия) стационарного распределения температуры, либо искусственным путем вводят начальный градиент температуры [6], достигающий нескольких градусов. Это ведет к появлению дополнительных погрешностей модели (безотносительно используемых численных методов), в частности, в начальных и граничных условиях.

В данной работе представлена лишенная подобных недостатков нестационарная модель для нахождения температурного распределения в коже и подкожных слоях от импульсных тепловых источников с осевой симметрией, учитывающая наличие биологических источников тепла (клеточный метаболизм), а также наличие кровотока как фактора конвективной теплопередачи.

Математическая модель

Используем физическую модель кожи, представленную тремя слоями: эпителий, жировая ткань, мышечная ткань. Такая модель, в частности, применяется в практике криомедицины [7,8]. В данной работе использовались характеристики покровных тканей из [9] (таблица), с учетом представления эпителия как объединенного слоя из эпидермиса и дермы (ввиду малой толщины эпидермиса по сравнению с другими слоями).

Тепловые характеристики покровных тканей

Наименование	Толщина (мм)	Удельная теплоемкость (Дж/кг К)	Перфузия крови ($\text{м}^3 \text{с}^{-1} \text{м}^{-3}$ биоткани)	Теплопроводность (Вт/м К)	Плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$)
Эпителий	2	3311	0.00120	0.442	1200
Жировой слой	2	2500	0.00125	0.19	1000
Мышцы	30	4000	0.00125	0.5	1000

Для биологических сред применяют следующий вид уравнения теплопроводности, с выделенным теплообменом с перфузией крови в ткани [9,10]:

$$\rho C \frac{\partial U}{\partial t} = \text{div}(K \text{grad}U) + \omega_b \rho_b C_b (U_b - U) + S(\mathbf{r}, t),$$

где ρ – локальная плотность (кг м^{-3}), C – локальная теплоемкость ($\text{Дж}/\text{кг}\times\text{К}$), K – коэффициент теплопроводности ($\text{Вт}/\text{м К}$), $S(\mathbf{r}, t)$ – функция плотности мощности источников тепла в среде, U – искомая температура, ρ_b – плотность крови ($\rho_b = 1060 \text{ кг}/\text{м}^3$), C_b – теплоемкость крови ($C_b = 3770 \text{ Дж}/\text{кг К}$), U_b – температура крови, ω_b – объемная перфузия крови в данной ткани ($\text{м}^3 \text{с}^{-1} \text{м}^{-3}$ ткани). Удобно ввести массовую перфузию $m_b = \omega_b \rho_b$. Тогда, обозначив $M = \omega_b \rho_b C_b$ и приняв, что локальная температура крови есть среднее арифметическое между артериальной (37°C) и искомой локальной температурой ткани, получим

$$\rho C \frac{\partial U}{\partial t} = \text{div}(K \text{grad}U) + \frac{M}{2}(37 - U) + S(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где $S(\mathbf{r}, t)$ включает в себя как внешние источники, так и внутренние (биологические) в данном слое. Ввиду наличия осевой симметрии в модели

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \left[\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right] + \frac{M}{2\rho C} (37 - U) + \frac{S(\mathbf{r}, t)}{\rho C} \quad (2)$$

$$a^2 = K/\rho C$$

Граничные условия для области моделирования $0 < r < r_{\max}$, $0 < z < z_{\max}$:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \text{ – условие на оси;}$$

$U(r_{max}, z) = U_0(z)$ – значение температуры на границе, где $U_0(z)$ – начальное (невозмущенное) распределение температуры; $U(r, z_{max}) = 37^\circ\text{C}$ – постоянство температуры в глубине.

Теплообмен с окружающей средой учитывается граничным условием 3-го рода:

$$q_1 = K_1 \left. \frac{\partial U}{\partial z} \right|_{z=0} = \alpha (U_1 - U_a),$$

где q_1 – плотность потока тепла с поверхности кожи, K_1 – коэффициент теплопроводности первого слоя (граничащего с воздухом), α – коэффициент теплоотдачи на границе с воздухом (с учетом поправочного коэффициента на излучение и скрытое испарение [11,12]), U_a – температура воздуха, $U_1 = U|_{z=0}$ – температура на поверхности кожи. Необходимо также обеспечить непрерывность потока тепла между слоями L и L+1:

$$K_L \left. \frac{\partial U}{\partial z} \right|_{z=zL-0} = K_{L+1} \left. \frac{\partial U}{\partial z} \right|_{z=zL+0},$$

zL – граница раздела слоев L и L+1.

Начальным условием является стационарное распределение температуры:

$$U|_{t=0} = U_0(z),$$

для нахождения которого «криогенная» модель [7, 8] была модифицирована следующим образом:

- 1) при сохранении отношения плотностей тепловыделения в эпителии и мышечной ткани, сами эти величины меняются в зависимости от индивидуальных особенностей человека и от температуры окружающей среды;
- 2) толщина слоя внутренних (биологических) источников тепла в мышечной ткани не равна физической толщине мышечного слоя, а совместно с плотностью мощности источников рассчитывается из условий согласования с экспериментально определяемыми температурами окружающей среды и поверхности кожи;
- 3) поток тепла из области с сохраняющейся постоянной температурой («ядро» тела) в «оболочку» (часть тела вблизи поверхности, с изменяющейся температурой) полагается равным нулю.

Соответствующее (1) стационарное уравнение для слоя L имеет вид

$$K_L \frac{d^2}{dz^2} U + \frac{M_L}{2} (37 - U) + S(z) = 0. \quad (3)$$

Функция плотности метаболических источников в трехслойной модели (отсчет расстояний идет от поверхности кожи в глубину) имеет вид

$$S(z) = \begin{cases} S_1, & 0 < z \leq z1 \\ k_{21} S_1, & z1 < z \leq z2, \\ k_{31} S_1, & z < z3 \end{cases}$$

где $z1, z2, z3$ – границы слоев. $z1=L_1, z2=L_1+L_2, z3=L_1+L_2+L_3$. Величина $z3$ является подвижной границей «оболочки» тела с «ядром», положение которой зависит от конкретной температуры окружающей среды и температуры на поверхности кожи конкретного человека. Коэффициенты пересчета источников взяты из [7]: для жировой ткани обычно $k_{21}=0$, для мышечной ткани $k_{31}=0.661720437$.

Таким образом, в предложенной модели присутствуют два настраиваемых для конкретных условий параметра – плотность мощности источников тепла в эпителии S_1 и толщина слоя источников в мышечной ткани L_3 . Они находятся из условий совпадения рассчитанной температуры на поверхности кожи и измеренной на опыте у конкретного человека, а также совпадения температуры на границе «оболочки» z_3 с температурой «ядра» (37°C), при условии нулевого градиента температур на границе «ядра» и «оболочки». Для численного решения (2) и (3) применялся метод конечных разностей [13,14].

Результаты и их обсуждение

Рассчитанные для двух разных пар значений температур воздуха и поверхности кожи стационарные распределения температуры показаны на рис. 1а (для заданных температур поверхности кожи $U_1=34^\circ\text{C}$ и 32.5°C , шаг пространственной сетки 0.1 мм). Для сравнения на рис. 1б тепло метаболических источников не учитывалось ($S=0$). Видно, что пренебрежение биологическими источниками тепла в коже приводит к тому, что глубина установления температуры оказывается

примерно в 5 раз больше. При понижении температуры окружающей среды «оболочка» расширяется вглубь тела, теплоотдача с поверхности кожи увеличивается, но и модельный механизм терморегуляции действует – производительность биологических источников тепла возрастает (см. рис.1, а). Для проверки построенной нестационарной модели использовался тепловой источник с временной зависимостью мощности в виде трапеции (длительность импульса 0.1 с). Параметры импульса (мощность на максимуме, длительность, время нарастания/спада импульса) можно задавать, тем самым моделируя воздействие на ткань импульсами треугольной, прямоугольной или трапециевидной формы по времени. Пространственное распределение мощности моделировалось экспоненциальным по глубине и гауссовым – в радиальном направлении (в реальных применениях оно может браться из данных оптического расчета распределения поглощенной мощности, выполненного, например, методом Монте-Карло). Использовались следующие значения параметров: максимальная мощность источника 1 Вт, радиус гауссова пучка в ткани 2 мм, характерная глубина проникновения излучения 1 мм, длительность импульса 0.1 с, время нарастания (фронта и спада) 0.01 с, шаг временной сетки 0.001 с.

Временная зависимость распределения температуры по поверхности кожи представлена на рис. 2а, временная зависимость распределения температуры по глубине рис. 2б. Из рис. 2 прежде всего следует, что через некоторое время (>30 с.) после прекращения действия теплового импульса распределение температуры становится стационарным, причем именно таким, каким оно было получено при решении одномерной стационарной задачи, что доказывает корректность построенной математической модели (сходимость к решению стационарной задачи на больших временах после прекращения импульсного теплового воздействия). Из рис. 2б также видно, что заметное изменение температуры по сравнению с равновесным значением происходит только в первых двух слоях. Возрастающий характер функции на границе первого и второго слоев обусловлен, очевидно, меньшим значением произведения (ρC) второго слоя.

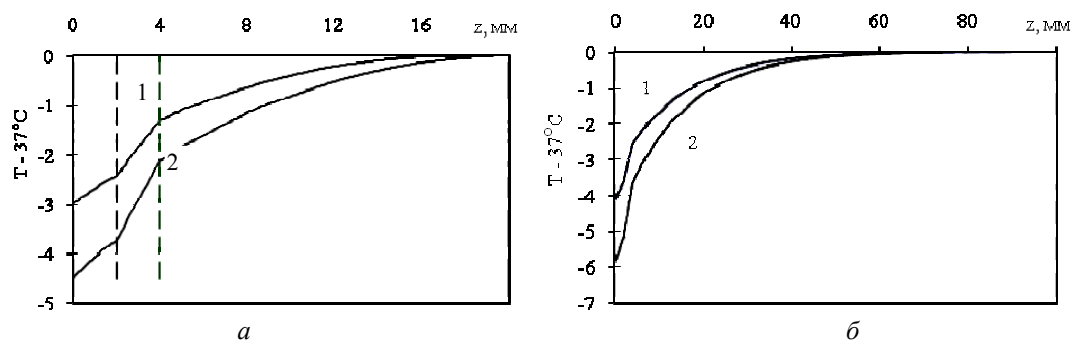


Рис. 1. Стационарное распределение температуры по глубине в коже и подкожных слоях:
 а – с учетом внутренних источников тепла: кривая 1 – $U_a=25^\circ\text{C}$, $S_1=9830 \text{ Вт/м}^3$, $S_3=6504.7 \text{ Вт/м}^3$, $(L_1+L_2+L_3)=17.6 \text{ мм}$, $q_1=141.9 \text{ Вт/м}^2$, кривая 2 – $U_a=20^\circ\text{C}$, $S_1=10780 \text{ Вт/м}^3$, $S_3=7133.3 \text{ Вт/м}^3$, $(L_1+L_2+L_3)=20.4 \text{ мм}$, $q_1=196.7 \text{ Вт/м}^2$. Вертикальные линии – границы слоев; б – без учета внутренних источников тепла ($S=0$): кривая 1 – $U_a=25^\circ\text{C}$, $q_1=123.7 \text{ Вт/м}^2$, кривая 2 – $U_a=20^\circ\text{C}$, $q_1=175.2 \text{ Вт/м}^2$

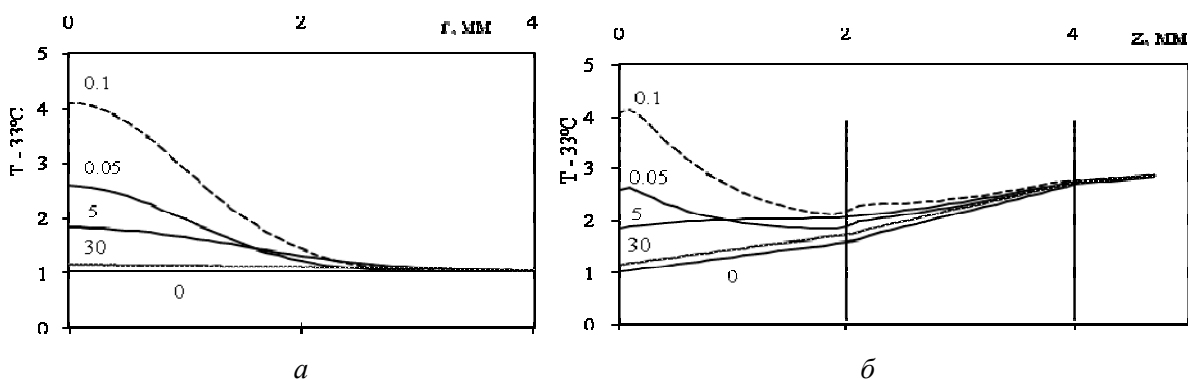


Рис. 2. Эволюция во времени распределений температуры:
 а – по поверхности кожи; б – по глубине на оси. Числа рядом с кривыми – секунды.
 Вертикальные линии на правом рисунке – границы слоев

Также рассчитывалось значение максимальной температуры биоткани, достигнутой в ходе импульсного теплового воздействия, координаты точки с максимальной температурой и момент времени, в который она достигается: $t_{\max}^{\circ} = 37.23^{\circ}\text{C}$, $r(t_{\max}^{\circ}) = 0.0$ мм, $z(t_{\max}^{\circ}) = 0.1$ мм, $t(t_{\max}^{\circ}) = 0.1$ с. Таким образом, в ходе моделируемого импульсного теплового воздействия с заданными параметрами происходит незначительное превышение температуры по отношению к глубинной температуре тела (в норме 37°C).

Заключение

Предложена модель для нахождения распределения температуры в коже и подкожных слоях от воздействия импульсных тепловых источников с осевой симметрией, учитывающая наличие источников биологического тепла, кровотока и теплового обмена с окружающей средой. Результаты расчета стационарного распределения температуры использованы в начальных и граничных условиях, а также позволяют избежать дополнительных погрешностей, обусловленных действием внутренних (биологических) источников тепла в коже и подкожных слоях. Такая модель позволяет более точно проследить за временной эволюцией температурного распределения и точнее определить верхнюю границу безопасной (с точки зрения термического воздействия на биоткань) мощности внешнего теплового источника при заданном временном профиле импульса. Это может представлять интерес для применений лазерных и других импульсных тепловых источников в медицинских и косметологических целях.

Список литературы

1. Аникина А. С. // Физика в биологии и медицине: сб. науч. тр. Второй Рос. конф. Екатеринбург, 2001. С.4–6.
2. Сетейкин А. Ю., Гершевич М. М., Ершов И. А. // ЖТФ. 2002. Т. 72, вып. 1. С. 100–104.
3. Crochet J. J., Gnyawali S. C., Evan Yichao Chen et al. // J. of Biomed. Optics. 2006. Vol.11, № 3. P. 1–10.
4. Jaunich M., Rajе S., Kim K. et al. // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2008. Vol. 51. P. 5511–5521.
5. Красников И. В. Температурное воздействие лазерного излучения на многослойную биологическую ткань: автореф. дис... канд. физ.-мат. наук: Хабаровск. 2007. 16 с.
6. Sun F., Chaney A., Anderson R. et al. // Lasers in Surgery and Medicine. 2009. Vol. 41. P. 161–169.
7. Физическая модель объекта криогенного физиотерапевтического воздействия. URL : <http://cryotherapy.rusmedserv.com/spec3.html>. (дата обращения 11.10.11).
8. Криомедицина (по материалам отечественных источников). URL : <http://www.cryonic.ru/method/theory> (дата обращения 10.10.11).
9. Jiang S.C., Ma N., Li H.J. et al. // Burns. 2002. Vol. 28. P. 713–717.
10. Pardasani K. R., Adlakha N. // Indian J. pure appl. Math. 1991. Vol. 22. P. 679–687.
11. Платова В. Н. Терморегуляция и тепловой баланс. URL : <http://bio.1september.ru/2008/04/1.htm> (дата обращения 10.10.11).
12. Теплоотдача. Излучение. Теплопроводение. Конвекция. URL: <http://meduniver.com/Medical/Physiology/200.html> (дата обращения 16.10.11).
13. Du Fort E. C., Francel S. P. // Math. Tables and other Aids to Computation. 1953. Vol. 7. P. 135.
14. Рихтмайер Р., Мортон К. Разностные методы решения краевых задач. М.: Мир 1972. 418 с.
15. Основы микроволновой радиотермометрии. URL : http://www.radiometry.ru/radiometry/books/upload/7/basis_mf.htm (дата обращения 10.05.11).
16. Сагайдачный А. А. Методы тепловизионного анализа пространственно-временной динамики температуры тела человека и их использование в диагностике : автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Саратов. 2010. 22 с.

Биофизическая оценка важнейших физиологических параметров долгожителей Поволжского региона

С. С. Шувалов, Л. И. Малинова, Т. П. Денисова

В ходе динамического наблюдения за пациентами, находящимися на лечении в различных лечебно-профилактических учреждениях Поволжья, нами были выявлены значимые изменения многих физиологических параметров по достижении предела видовой продолжительности жизни, что и послужило поводом для проведения данного исследования.

Материалы и методы

Под наблюдением находились 167 жителей Саратовской области, из которых 128 были обследованы амбулаторно, а 39 – в условиях стационара. В основную группу исследования были включены пациенты, чей паспортный возраст был равен или превышал 100 лет, а в группу сравнения –

пациенты в возрастном диапазоне от 90 до 99 лет включительно. Участие в исследовании было добровольным, обследуемые были полностью информированы обо всех аспектах своего участия в исследовании, таким образом, были полностью соблюдены требования Хельсинской декларации.

Всем пациентам выполнялось клиническое и лабораторно-инструментальное обследование. Изучались данные анамнеза, сведения о диспансерном наблюдении долгожителей, причины и частота госпитализаций. По имеющейся первичной медицинской документации фиксировались установленные ранее диагнозы (ишемическая болезнь сердца, артериальная гипертония, сахарный диабет, ишемическая болезнь мозга, патология почек, печени, когнитивные нарушения), а также результаты последнего медицинского обследования. Фиксировались сведения о принимаемых лекарственных препаратах. Всем обследуемым были определены уровни общего холестерина, триглицеридов, глюкозы и креатинина крови фотокалориметрическим методом. Проводилось исследование скрининговых параметров состояния системы гемостаза. Состояние коагуляционного звена системы гемостаза оценивалось по следующим параметрам: активированное парциальное тромбопластиновое время, протромбиновый индекс, международное нормализованное отношение, концентрация фибриногена, активность антитромбина. Концентрация фибриногена измерялась гравиметрическим методом. Состояние системы фибринолиза оценивалось по времени спонтанного и стимулированного эуглобулинового лизиса (для последующего анализа использовались данные только стимулированного). Сосудисто-тромбоцитарное звено системы гемостаза изучалось по состоянию агрегационной активности тромбоцитов при помощи лазерного двухканального агрегометра. Изучались спонтанная и АДФ-индуцированная агрегации тромбоцитов по параметру максимального светопропускания. Использовалась АДФ в конечной концентрации 5 мкМ. Проводилась оценка степени внутрисосудистой агрегации тромбоцитов.

Результаты исследования

Нами не были выявлены гендерные различия при анализе основных биохимических показателей, поэтому ниже мы приводим данные сравнения пациентов только по возрастным группам (табл. 1).

Таблица 1. Основные биохимические параметры долгожителей Саратова

Параметр	Все долгожители	90-99 лет	100 и более лет
Холестерин, мг/дл	194,7±36,3	206,6±34,9*	176,4±30,6*
Триглицериды, мг/дл	102,9±38,4	113,6±44,6**	87,2±17,7**
Глюкоза, ммоль/л	5,6±2,2	6,1±2,1***	4,8±2,2***
Креатинин, мкмоль/л	76,5±11,9	78,3±15,0****	73,7±3,4****

Данные представлены в виде М ±SD

* – Wald-Wolfowitz p = 0,049; Kolmogorov-Smirnov p <0,01; Mann-Whitney p = 0,001,

** – Wald-Wolfowitz p = 0,0001; Kolmogorov-Smirnov p <0,005; Mann-Whitney p = 0,016,

*** – Wald-Wolfowitz p = 0,028; Kolmogorov-Smirnov p <0,0001; Mann-Whitney p = 0,00001,

**** – Wald-Wolfowitz p = 0,016; Kolmogorov-Smirnov p <0,05; Mann-Whitney p = 0,051.

Благодаря выявленным возрастным отличиям внутри группы долгожителей и принципиально непрерывному характеру изменения биохимических показателей основных видов обмена мы смогли провести полиномиальную высокостепенную аппроксимацию лабораторных показателей для изучения динамики данных параметров. В результате анализа обнаружено прогрессирующее снижение уровней общего холестерина, триглицеридов, глюкозы и креатинина начиная с 90-летнего возраста, имеющее нелинейный характер с чередованием локальных минимумов и максимумов (рис. 1). К 100 годам уровень указанных физиологических параметров достигает целевых значений, что совпадает с литературными данными.

В ходе анализа скоростных характеристик нами было отмечено совпадение во времени максимумов скоростей исследованных биохимических показателей (рис. 2), за исключением скорости изменения концентрации общего холестерина, чей максимум опережает остальные характеристики почти на четыре года.

При проведении анализа фрагментов фазовых портретов регуляторных систем на плоскости «скорость изменения параметра – его временная зависимость» нами выявлена нереализованная попытка стабилизации изученной системы по всем исследованным параметрам в окрестностях особой точки типа «устойчивый фокус» (рис. 3).

Анализ величин стандартного отклонения изученных параметров обнаруживает их выраженное снижение в основной группе (столетних), по сравнению с группой сравнения. Данный факт может рассматриваться как снижение уровня физиологического «люфта» регуляторных систем у лиц, чей возраст превышал 100-летний рубеж.

При нанесении координат особых точек на аналитическую площадь видно, что все они попадают в интервал от 101,8 до 102,9 лет. Выявленный факт в сочетании с установленным снижением «запаса прочности» регуляторных систем рельефно выделяет «критический» паспортный возраст индивидуума, превышение которого в условиях жизни в Саратове сопряжено с физиологическим угасанием всех адаптационных способностей организма (рис. 4).

В ходе оценки показателей агрегационной способности тромбоцитов была выявлена высокая вариабельность значений, не уменьшавшаяся с возрастом обследованных (табл. 2). Уровень активированного парциального тромбопластинового времени у 90-летних незначительно превышал пределы физиологической нормы, при этом значения протромбинового времени и уровень фибриногена оставались в ее пределах. Указанный факт может быть рассмотрен как дефицит или ингибция прекалликреина и высокомолекулярного кининогена. С возрастом у долгожителей отмечалось достоверное снижение как активированного парциального тромбопластинового времени, так и протромбинового индекса, что в целом отражает сдвиг системы гемостаза в сторону прокоагуляции.

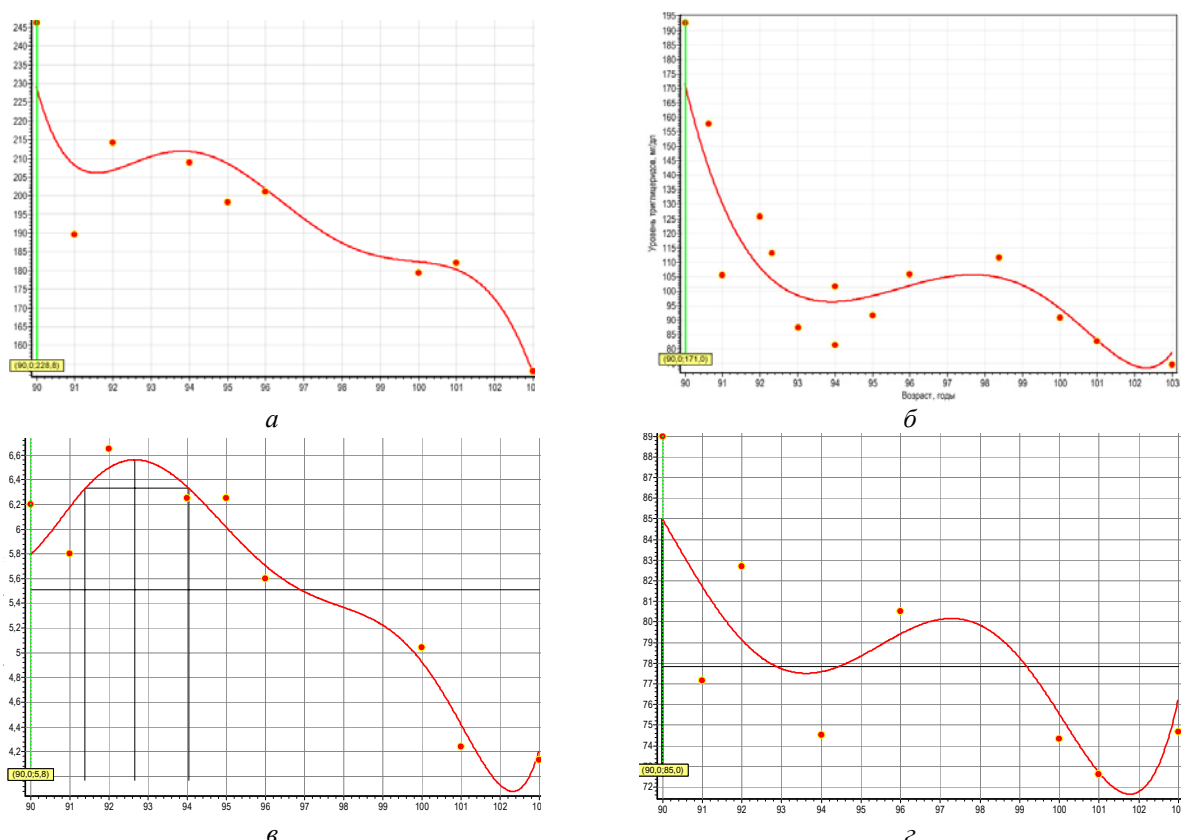


Рис. 1. Временные зависимости основных биохимических показателей долгожителей Саратова: *а* – уровня общего холестерина, *б* – уровня триглицеридов, *в* – уровня глюкозы, *г* – уровня креатинина (ось абсцисс – время, годы; ось ординат – концентрация исследуемого параметра)

Обсуждение

Вне всякого сомнения, изучение биофизических свойств системы человеческого организма на завершающем этапе бытия представляет теоретический и клинический интерес. В ходе исследования важнейших физиологических параметров – глюкозы, креатинина, триглицеридов и холестерина крови у долгожителей в возрасте от 90 лет и старше, нами были выявлены следующие закономерности.

Установлено, что к началу долгожительства уровень глюкозы крови достигал 6,56 ммоль/л, на протяжении последующего десятилетия происходило постепенное ее снижение. К началу 103-го года жизни концентрация глюкозы периферической крови достигала 3,88 ммоль/л. Аналогичной была динамика всех остальных изученных параметров, к возрасту 100-103 лет уровень триглицеридов, холестерина и креатинина крови снижался и достигал целевых значений.

Обращает на себя внимание наибольшая скорость возрастзависимого снижения глюкозы и триглицеридов в сравнении с аналогичными параметрами креатинина и холестерина (рис. 5). Триглицериды служат основным депо свободных жирных кислот, последние наряду с глюкозой являются основными «топливными» субстратами в организме долгожителей. Максимальная

мобилизация источников энергообеспечения в период завершения жизненного пути, вероятно, является одним из механизмов долгожития или мерой функционального резерва организма. Тем более, что в настоящее время может считаться доказанной роль глюкозы в повышении «жесткости миокарда и артериальных стенок». Таким образом, снижение уровня глюкозы на всем протяжении периода долгожительства можно считать еще одним компенсаторным механизмом антистарения [1, 2].



Рис. 2. Время достижения максимума скорости основных биохимических параметров: 1 – общего холестерина, 2 – триглицеридов, 3 – глюкозы, 4 – креатинина

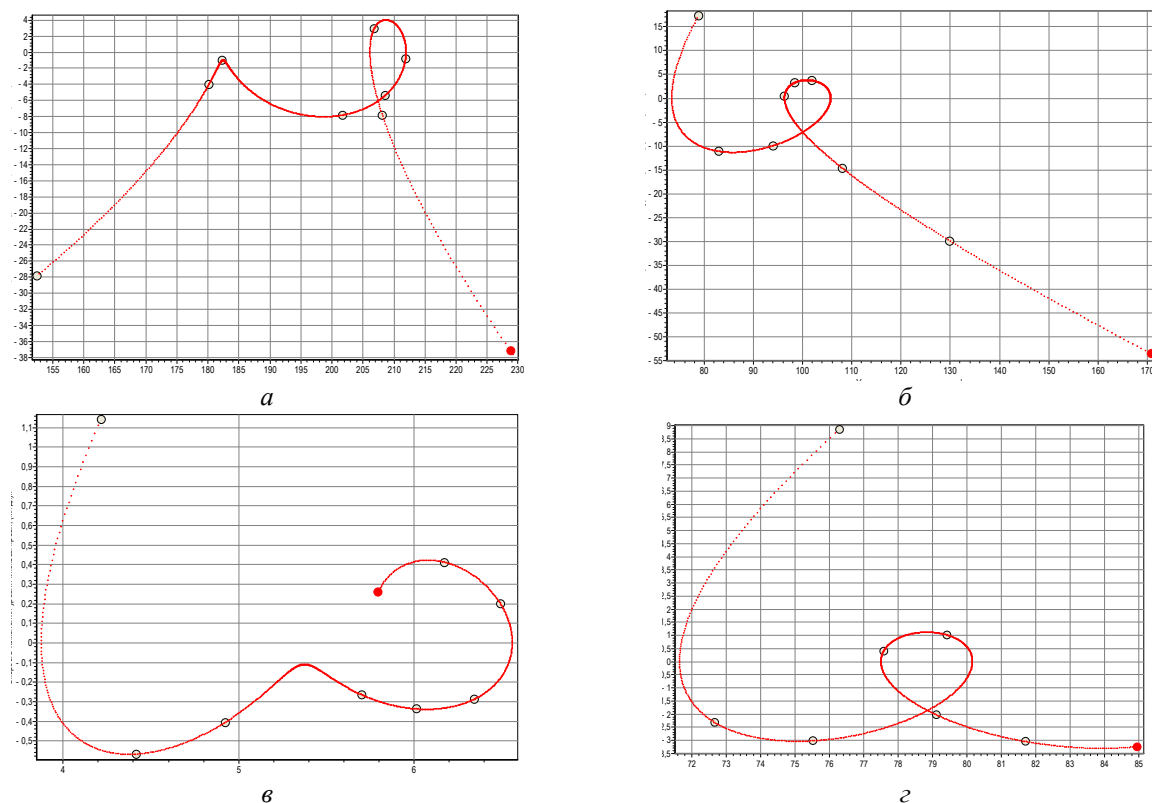


Рис. 3 Фрагменты фазового портрета на плоскости «временная зависимость параметра – ее первая производная»: а – уровень общего холестерина, б – уровень триглицеридов, в – уровень глюкозы, г – уровень креатинина .
 Ось абсцисс – динамика изменения исследуемого параметра; ось ординат – скорость изменения концентрации исследуемого параметра

Фрагменты фазовых портретов на плоскостях: «временная зависимость параметра – скорость его изменения» по уровню основных топливных систем организма (глюкоза и триглицериды), важному показателю пластических процессов (холестерин) и основному показателю работы выделительных органов (креатинин) в многомерном фазовом пространстве выявили сохранение способности к фазовому переходу системы человеческого организма в период долгожительства.

До возраста 100–103 лет система пытается закрепиться в устойчивом положении, после достижения человеком 103-летнего возраста ее положение становится крайне неустойчивым. Выявленное обстоятельство может свидетельствовать о резервах адаптационных способностей у долгожителей и жизнестойкости, а это определяет возможность проведения в период долгожительства не только ургентной, но и плановой терапии заболеваний. Обращает на себя внимание величина стандартного отклонения изученных параметров, которая обнаруживает их выраженное снижение в основной группе (столетних), по сравнению с группой сравнения. Указанный факт свидетельствует о снижении уровня физиологического «люфта» регуляторных систем у лиц, чей возраст превышал 100-летний рубеж.

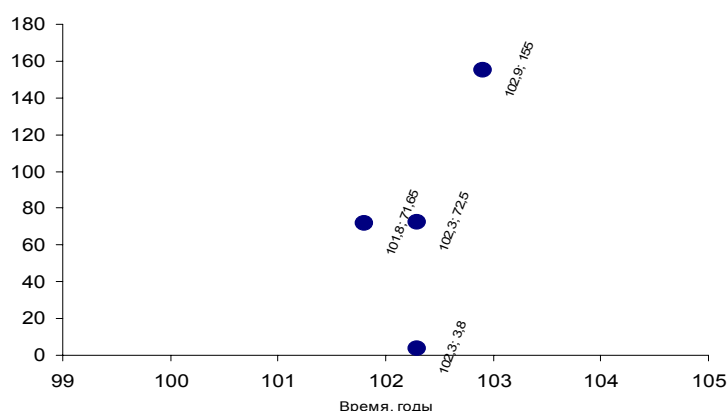


Рис. 4. Координаты особых точек регуляторных систем долгожителей Саратова по параметрам общего холестерина, триглицеридов, глюкозы и креатинина (ось ординат совмещенная: мг/дл и ммоль/л для глюкозы и мкмоль/л для креатинина)

Таблица 2. Показатели агрегационной способности тромбоцитов и основные параметры коагулограммы долгожителей Саратова

Показатель	Все долгожители	Мужчины	Женщины	90-99 лет	100 и более лет
Тромбоциты, тыс./л	217,2±43,9	218,0±34,5	217,0±45,7	218,1±45,0	198,2±32,0
Спонтанная агрегация, максимальное светопропускание	0,38±0,56	0,7±0,7	0,34±0,54	0,36±0,53	0,41±0,66
Степень АДФ (5 мкМ) индуцированной агрегации, %	38,4±21,2	51,3±23,3	36,6±20,5	39,5±20,9	35,0±21,9
Внутрисосудистая агрегация, максимальное светопропускание	0,2±0,8	0,08±0,06	0,24±0,92	0,28±1,08	0,11±0,08
Активированное парциальное тромбопластиновое время, с	41,9±9,8	40,4±5,2	42,2±10,6	45,6±9,7*	36,9±7,6*
Протромбиновый индекс, %	106,6±10,9	111,2±12,5	105,7±10,5	109,6±11,6**	101,7±8,1**
Фибриноген, г/л	3,7±0,7	3,2±0,5	3,7±0,8	3,7±0,8	3,7±0,8
Фибринолиз, мин	8,3±2,7	8,2±2,5	8,3±2,8	8,9±2,9	7,5±2,4

Данные представлены в виде M ±SD

* – Wald-Wolfowitz p = 0,0009; Kolmogorov-Smirnov p <0,05; Mann-Whitney p = 0,0029,

** – Wald-Wolfowitz p = 0,052; Kolmogorov-Smirnov p <0,005; Mann-Whitney p = 0,0002.

Координаты особых точек важнейших физиологических параметров долгожителей попадают в интервал от 101,8 до 102,9 лет. Выявленный факт в сочетании с установленным снижением «запаса прочности» регуляторных систем рельефно выделяет «критический» биологический возраст

индивидуума, превышение которого в условиях жизни в Саратове сопряжено с физиологическим угасанием всех адаптационных способностей организма.

Выявление относительной жизнестойкости долгожителей, как свойства биофизической системы, снимает все сомнения о целесообразности поддерживающей терапии в этом возрасте, так как противодействовать второму закону термодинамики можно только за счет внешних влияний на систему.

Интерес к исследованию возрастных особенностей: структуры, функции, регуляции органов и систем, – обуславливается тем, что изменения в них определяют характер и темп старения организма. Как подчеркивает В. Н. Шабалин (2004), старение человека как физиологический процесс протекает неравномерно: на фоне угасания и ослабления одних механизмов и активизации других; включается важнейший фактор резервных возможностей организма – адаптация к новым условиям, связанным со старением, изменением функциональных систем организма.

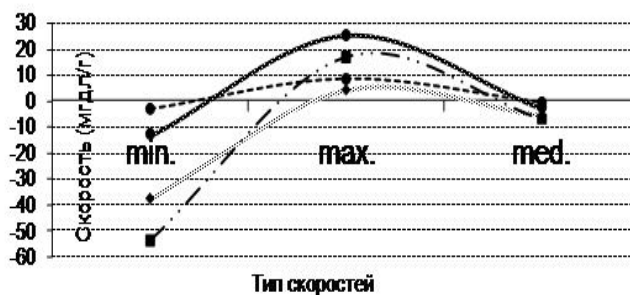


Рис. 5. Сравнение скоростей изменения некоторых физиологических констант у долгожителей

Список литературы

1. Aronson D. // J. Hypertens. 2003. Vol. 21. P. 3–12.
2. Aronson D. // Br. J. Pharm. 2004. Vol. 142. P. 1055–1058.

Формирование субмикронных структур на поверхности биокерамических плазменных покрытий с помощью лазерной ИК-модификации

В. А. Папшев, В. Н. Лясников, Е. Л. Сурменко, А. М. Захаревич

В работе показано, что в процессе напыления гидроксиапатитового (ГА) порошка происходит испарение фосфорных групп и структурной воды, оказывающее влияние на биоактивность покрытия. Для восстановления структуры ГА в покрытии предложена лазерная модификация образца, расположенного под тонким слоем воды. В результате такой обработки происходит восстановление исходной структуры ГА материала и формирование на поверхности столбчатых и нитевидных субмикрометровых структур, предположительно являющихся гидроксидом кальция или кальций-фосфатными соединениями с минимальным содержанием фосфора.

Введение

В области имплантологии для повышения приживляемости костных имплантатов находят широкое применение биокерамические покрытия на основе гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Среди множества методов формирования биокерамических покрытий наиболее высокой технологичностью и перспективностью обладает электроплазменное напыление [1,2]. Особенностью ГА электроплазменных покрытий является развитая морфология, необходимый химический состав, соответствующий минеральной составляющей костной ткани, высокая пористость при достаточной прочности сцепления.

При плазменном напылении покрытие формируется из отдельных частиц, находящихся в расплавленном либо частично расплавленном состоянии, затвердевающих с высокой скоростью около $10^5 \dots 10^8$ К/с. В процессе напыления высокотемпературная плазменная струя оказывает значительное влияние на фазово-структурное состояние ГА покрытия в соответствии с фазовой диаграммой $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ [1-3]. В области высоких температур (свыше 1000 °С) фиксируется отклонение от стехиометрического состава ГА, что обусловлено его разложением с образованием CaO и фосфатов

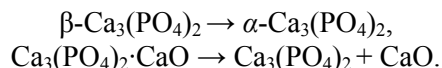
кальция, в том числе в аморфном состоянии (АФК). Наличие данных фаз в покрытии приводит к снижению уровня биологической совместимости, что считается нежелательным явлением [4, 6, 7].

Малое время пребывания ГА частиц в плазменной струе (порядка $5 \cdot 10^4$ с), в течение которого реакции, характерные для равновесного состояния, полностью не протекают, и высокая скорость охлаждения обеспечивают неполное сохранение кристаллической структуры исходного порошкового материала. При этом с поверхности расплавленных частиц происходит испарение оксида фосфора и удаление структурной воды [1–3]. Таким образом, при плазменном напылении могут происходить следующие реакции [1,2]:

- при температуре выше 1050°C



- при температуре выше 1350°C



Последующая термообработка напыленного покрытия приводит к необходимому изменению фазово-структурного состояния, что является важным, например, для преобразования АФК в исходную кристаллическую [4,5,10,11]. Обработка плазменного покрытия может производиться различными термическими и физико-химическими методами, из которых лазерную следует считать наиболее технологичной и перспективной [4,5,11]. Лазерная термообработка, например структурная модификация и восстановление исходной структуры, плазменных ГА покрытий может производиться не только на воздухе или в защитной среде, но и при размещении обрабатываемых образцов покрытий под тонкой пленкой воды.

В связи с этим целью данной работы является определение технологических режимов и условий лазерной структурной модификации поверхностного слоя ГА покрытий ИК-излучением при размещении в водной среде и восстановления исходной кристаллической структуры порошкового материала, что обеспечит повышение качества биосовместимости.

Методика эксперимента

Образцами являются прямоугольные пластины титана ВТ1-00 (ГОСТ 19807-74) размерами $8 \times 8 \times 2$ мм, на которые наносится ГА покрытия электроплазменным методом. Применяется порошок синтетического ГА зернистостью 40–90 мкм марки ВФС-42-2378-94 (ASTM-1185-80). Режимы плазменного напыления принимают следующие значения: ток дуги плазматрона 500 А, напряжение на дуге 30 В, дистанция напыления 70 мм [8].

Модификация напыленных покрытий проводится ИК-излучением с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм на лазерном технологическом комплексе LRS-50 в импульсном режиме. Пространственно-временные параметры обработки выбраны таким образом, чтобы исключить влияние испарений вещества покрытия на распространение ИК-излучения до фокальной точки. Диаметр пятна облучения при полной расфокусировке составляет 2 мм, напряжение лампы накачки варьируется в диапазоне от 220 до 300 В, что при постоянной длительности импульса $\tau = 2$ мс обеспечивает получение энергии в импульсе E от 1 до 5 Дж. Кювета с образцами размещается на двухкоординатном столе и перемещается со скоростью, обеспечивающей перекрытие пятен облучения не менее 30 %.

Морфология напыленных ГА покрытий и их элементный состав исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе MIRA II LMU фирмы TESCAN с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) Inka Energy 350 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Предварительно на образцы наносилась тонкая (10–20 нм) пленка золота, вычитаемого при химическом анализе. ИК-спектроскопия проводилась на спектрометре Spectrum II Perkin Elmer в интервале $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Образцы счищенных с подложки покрытий перетирались с бромидом калия и прессовались в таблетки толщиной до 1 мм, спектры регистрировались в режиме пропускания. КР-спектроскопия проводилась на спектрометре NTEGRA Spectra при излучении лазера с длиной волны $\lambda = 473$ нм и регистрации в режиме отражения в диапазоне $100 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с кобальтовым анодом (Co- K_α излучение). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN (v.2.02, 1999) Международного центра по дифракционным данным (JCPDS).

Результаты исследования и их анализ

Определяющим критерием биосовместимости ГА покрытий является наличие фазы кристаллического ГА и гидроксильных групп в его структуре (рис.1а). Их контроль осуществлялся по данным спектров РФА и наличию гидроксильных групп в ИК- и КР- спектрах.

Данные РФА показали присутствие в покрытии двух кристаллических фаз ГА и СаО с высоким содержанием аморфной фазы (рис. 1б). На ИК и КР-спектрах образцов покрытий не выявлено необходимых гидроксильных групп в структуре (рис.2 б,д). Фаза СаО появляется в результате процессов дегидратации и разложения ГА с испарением фосфора под действием высокотемпературной струи плазмы (рис. 1 б).

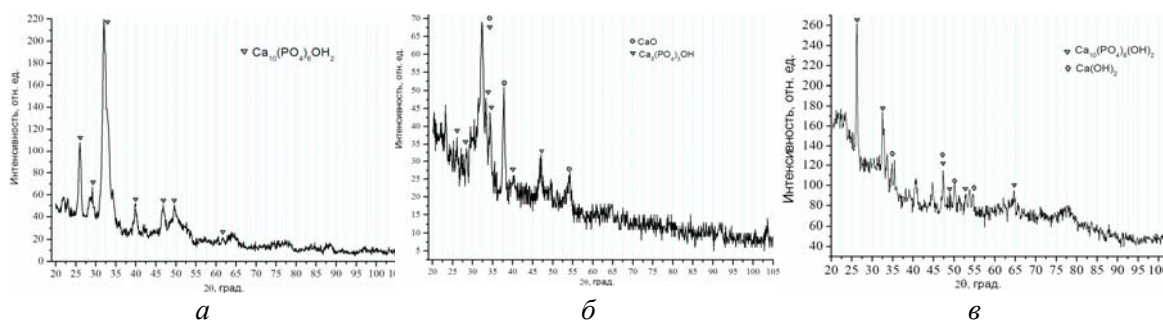


Рис.1. Рентгенограммы: а – порошка ГА, б – плазменного покрытия, полученного традиционным методом, в – плазменного покрытия, обработанного лазером в среде воды

В полученных КР-спектре порошка ГА наблюдается линия 3570 см^{-1} , относящаяся к валентному колебанию ОН группы, в ИК-спектре дополнительно появляется линия трансляционно-либрационного колебания этой группы с частотой в максимуме 632 см^{-1} (рис. 2 а,г). Эти линии определяют степень стехиометричности ГА, но в напыленном покрытии они отсутствуют, что говорит о фазовом превращении или разложении. Полосы поглощения в области 3451 см^{-1} и 1631 см^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям структурно несвязанной воды. Остальные полосы с характерными максимумами отвечают различным типам колебаний фосфат-аниона PO_4^{3-} в структуре ГА.

Анализ результатов исследований покрытий, обработанных лазерным излучением при E от 2 до 4 Дж в воде, указывает на восстановление в структуре покрытия гидроксил-аниона, о чем свидетельствует пик 632 см^{-1} на ИК-спектре и интенсивная линия 3571 см^{-1} в КР-спектре (рис. 2 в,е). Вероятнее всего, в результате мгновенного термического взаимодействия СаО с водой образуется фаза гидроксида кальция Ca(OH)_2 , что подтверждается данными РФА (рис. 1в). На соответствующем спектре отмечаются характерные для ГА пики в области $\theta = 30\text{--}35^\circ$ (рис. 1а,в). Этот факт качественно свидетельствует о повышении доли кристаллической фазы и частичном восстановлении исходной структуры ГА.

Морфологическое РЭМ-исследование сколов покрытий показало, что поверхность большинства частиц покрытия обладает слоем нанометровых зерен округлой формы размером около 100 нм (рис.3). Толщина такого слоя составляет порядка одного-двух средних размеров самих зерен. Известна физическая модель фазовых превращений ГА под воздействием потока плазмы на порошок, которая указывает на дегидратацию и значительное испарение оксида фосфора с поверхности частицы [9]. С учетом этого предполагается, что в процессе осаждения и затвердевания ГА частицы на подложке в поверхностном слое формируется субмикронный слой оксида кальция.

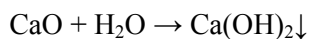
Исследование покрытий, обработанных лазерным излучением в воде, показало существенные отличия от аналогичной обработки на воздухе, заключающиеся в образовании на поверхности субмикронных структур [4,10]. В ходе эксперимента с лазерной обработкой покрытий, размещенных под тонким слоем воды, исследовались влияния энергетического режима, а также двух условий:

- наличие тонкой пленки воды, испаряющейся с поверхности при высыхании после окончания обработки;

- покрытие остается погруженным в воду после завершения обработки.

Такой выбор условий осуществлялся подбором уровня воды в кювете и длительностью времени сканирующей обработки.

В условиях модифицирующей обработки покрытия, находящегося при постоянном погружении под водой и с энергией импульсов 1–2 Дж, наблюдается отслоение поверхностного слоя в виде чешуйчатых структур, толщина которых не превышает 1 мкм (рис. 4а). Если рассматривать верхний субмикрокристаллический слой частиц покрытия составом преимущественно с СаО фазой, то в процессе нагрева при взаимодействии с водой она будет растворяться с образованием фазы Ca(OH)_2 в виде осадка:



При импульсном лазерном нагреве происходит локальное пересыщение воды гидроксидом кальция, имеющего температуру плавления 512 °С. Одновременно плавится осадок и образуются чешуйчатые структуры (рис. 4б).

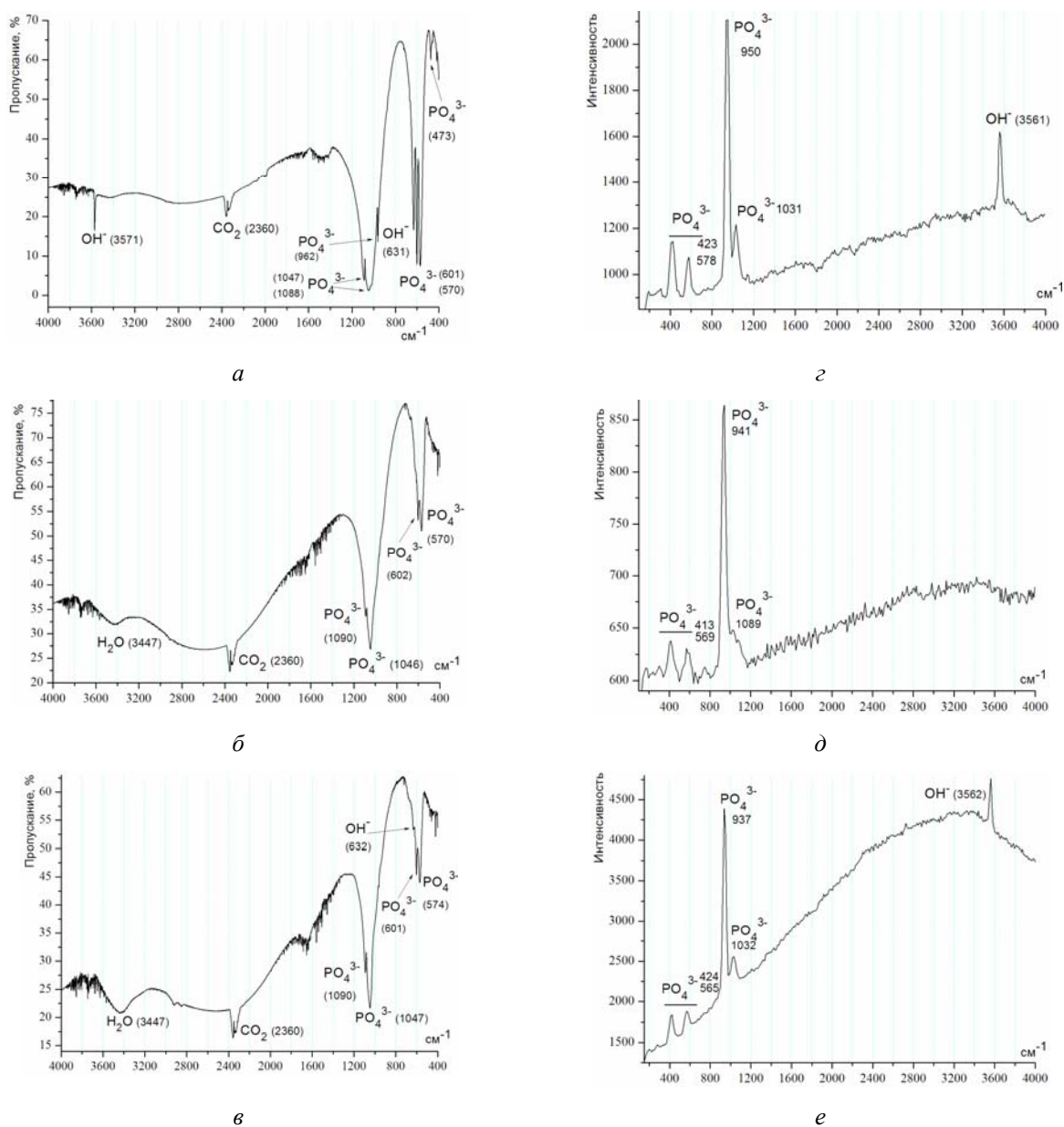


Рис.2. ИК-спектры (*a, б, в*) и КР-спектры (*г, д, е*): *a, г* – порошка ГА; *б, д* – плазменного покрытия; *в, е* – плазменного покрытия, обработанного лазером в среде воды

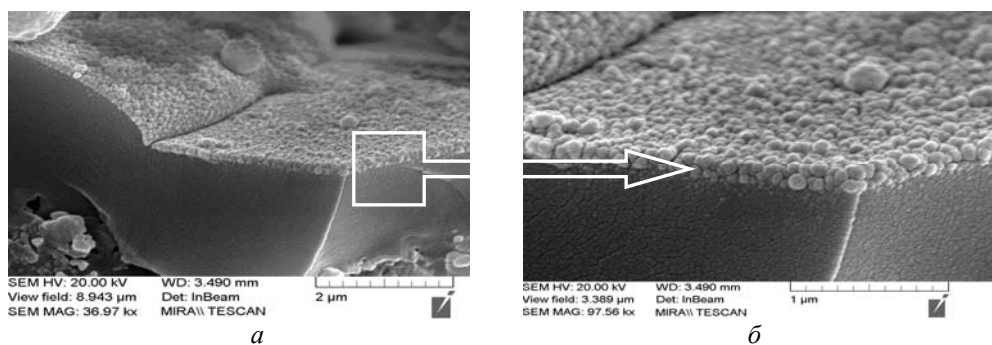


Рис. 3. Изображение внутренней структуры и поверхностного слоя ГА частицы покрытия при увеличениях *a* – 37 тыс. крат., *б* – 97 тыс. крат.

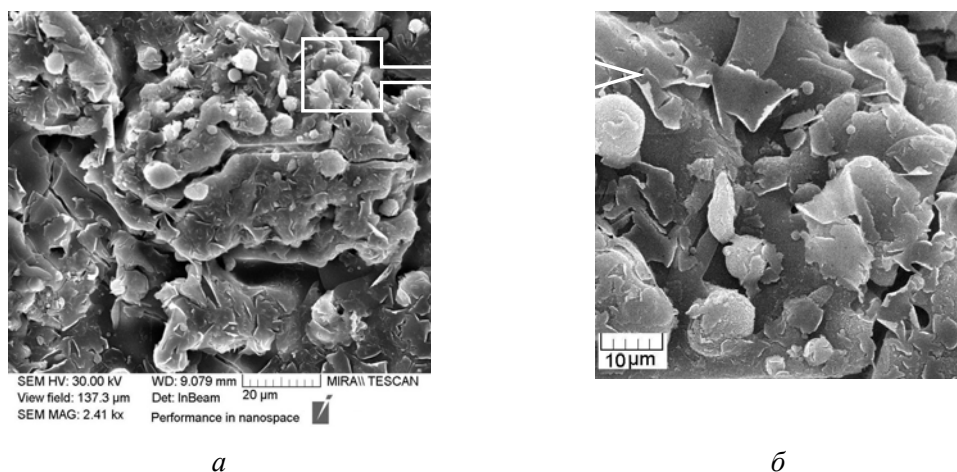


Рис.4. Изображение покрытия ГА, обработанного в воде лазерным излучением с энергией импульса 2 Дж : *а* – изображение всего объекта; *б* – изображение выделенного квадратом

В условиях модификации с полным испарением воды к окончанию техпроцесса на поверхности покрытия формируется субмикрористаллическая фаза различных типов конфигураций. Первым типом являются вытянутые и растущие от поверхности стержневидные структуры толщиной до 50 нм и высотой около 1000 нм. В участках перекрытия лазерных пятен обнаружены нитевидные агломераты второго типа, механизм образования которых пока не установлен (рис.5). Предполагается, что образование всех структур может быть связано с формированием осадка гидроксида кальция в воде и его плавлением. В этом случае направление их роста обусловлено кристаллизацией из расплава $\text{Ca}(\text{OH})_2$, имеющего температуру плавления ниже, чем для ГА (1550 °С) и CaO (2570 °С).

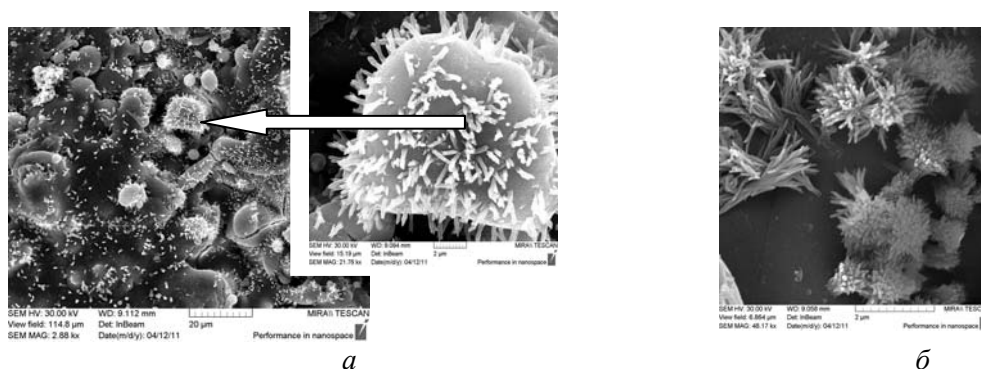


Рис. 5. Изображения поверхности ГА покрытий с двумя типа наноструктур: *а*– ортогонально расположенных стержней (увел. 2,88 тыс. крат, и 21,8 тыс. крат), *б*– агломератов нитевидных структур (увел. х 48 тыс. крат)

С помощью ЭДС анализа определяется химический состав поверхности покрытий и скопления структур до и после обработки. В участках агломератов вытянутых структур показано повышенное на 10 % содержание кислорода по сравнению с обычным покрытием ГА (таблица).

Экспериментальные данные содержания кислорода согласуются с расчетными значениями атомного веса химических элементов ГА покрытия, имеющего примесь кристаллической фазы гидроксида кальция.

Выводы

Показано, что в процессе напыления ГА происходит испарение фосфорных групп и удаление структурной воды, что оказывает влияние на биоактивность покрытия. Отмеченное восстановление структуры ГА в покрытии характеризуется двумя показателями – восстановлением исходной структуры порошкового ГА и формированием дополнительной примесной фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Таким образом, лазерная модификация в условиях наличия водной среды обеспечивает улучшение фазово-структурного состояния покрытия. Впервые обнаружено формирование столбчатых и нитевидных поверхностных субмикрометровых, предположительно являющихся гидроксидом кальция или кальций-фосфатными соединениями с минимальным содержанием фосфора по данным ЭДС. Это может существенно

улучшить остеоинтеграционные процессы на границе «имплантат–костная ткань», поскольку создает морфологически гетерогенную структуру поверхности покрытия, наиболее приближенную к естественным костным образованиям.

Химический состав ГА порошка и плазменных покрытий

масс. %	О	Р	Са
ГА покрытие (интегральная величина по площади)	40.16	15.46	35.42
ГА покрытие (среднее значение по нескольким точкам)	39.90	14.02	40.48
ГА покрытие обработанное лазером в воде (интегральная величина по площади)	52.67	9.73	23.22
ГА покрытие обработанное лазером в воде (скопления структур)	49.49	10.53	29.48
ГА порошок	42.02	17.74	35.13

Список литературы

1. Калита И. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С.28–45.
2. Калита В. И., Комлев Д. И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой М.: Лидер, 2008. 308 с.
3. Pawlowski L. The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons, 2008. 647 p.
4. Cheang P., Khor K. A., Teoh L. L. // Biomaterials. 1996. № 17. P.1901–1904.
5. Dyshlovenko S., Pawlowski L., Veiko V. // Surface & Coatings Technology. 2006. Vol. 201. P.2248–2255.
6. Баринов С. М. // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 1. С. 15–32.
7. Данильченко С. Н. // Вісник СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. 2007. № 2. С. 33–59.
8. Протасова Н. В., Барабанов С. Н., Папшев В. А. и др. // Технология металлов. 2008. №7. С. 48–51.
9. Heimann Robert B. // CMU J. 2002. Vol. 1, № 1. P.23–47
10. Папшев В. А., Лясников В. Н., Кочубей В. И. и др. Проблемы оптической физики и биофотоники / под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. Саратов: Новый ветер, 2009. С.73–77
11. Cao Y., Weng J., Chen J. et al. // Biomaterials. 1996. № 17. P. 419–424.

Особенности методики оптической цифровой микроскопии для биомедицинских исследований *in vitro*

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

Экспериментально исследованы зависимости пространственной чувствительности и поля зрения оптического микроскопа, снабженного недорогой ПЗС камерой, от коэффициента увеличения объектива. Измерение этих характеристик показало, что вполне достижима пространственная чувствительность в 20–25 пкс/мкм при величине поля зрения порядка 110 мкм, что приемлемо для детального изучения процессов в клетке и в некоторой области вблизи ее мембраны. Предложено расширение динамического диапазона цифровой камеры путем измерения и аппроксимации ее световой характеристики с последующим построением соответствующей калибровочной кривой. В качестве биологических объектов использованы клетки жировой ткани человека, а также эритроциты крови человека (и их иммунные комплексы) в потоке – оба объекта исследовались *in vitro*. Показаны некоторые приемы обработки результатов в экспериментах с биообъектами. Опыт использования оптической цифровой микроскопии с последующей математической обработкой результатов для решения конкретных задач цитологии и гематологии может оказаться полезным как в биомедицинских исследованиях, так и в экспериментах с объектами небиологического происхождения.

Введение

Цифровая оптическая микроскопия, сопровождаемая математической обработкой фотоизображений, нашла широкое применение в биомедицинских исследованиях и медицинской практике. Основные принципы цифровой микроскопии и их использование в биомедицине изложены, например, в [1–4]. Цифровая фото и микрофотография нашли применение в таких областях медицины, как хирургия [5], онкология [6], офтальмология [7], пролетная и слайдовая цитометрия [8] и др. [9]. Микробиологические исследования также активно используют этот метод изучения биообъектов [10].

Наибольший интерес авторов направлен на применение цифровой микроскопии в области цитологии [11–16] и гематологии [17–27]. Идентификация клеток, измерение их размеров рассмотрено в [11–13], а фотовоздействие на сенсibilизированные красителем клетки в [14–16].

В области гематологии в [17] визуализируются эритроциты, регистрируются колебания мембраны эритроцита во времени с нанометровой чувствительностью, что позволяет изучать механические и динамические свойства мембраны эритроцитов. Потоки форменных элементов крови *in vivo* анализируются в [8]. Новый способ автоматической регистрации лейкоцитов на основе цифровой микроскопии описан в [18]. Взаимодействие форменных элементов крови с искусственными материалами исследуется в [19] методом электронной микрофотографии, не оптически, однако, представляется весьма интересным подход к компьютерной обработке видеоизображений. Анализ процесса агглютинации эритроцитов с целью определения групповой принадлежности пробы крови методом цифровой фотографии рассмотрен в [20, 21]. Движение биологических клеток рассмотрено в [12, 13], а клеток крови *in vivo* в [13, 22, 28]. В работах [23–25] методом оптической цифровой микроскопии авторы исследуют потоки эритроцитов и их иммунных комплексов *in vitro* для проточного определения группы крови по системе АВ0. Следует отметить, что последняя задача широко исследуется в [26, 27], хотя и не методом цифровой фотографии.

Как отмечалось выше, в работах [14–16] количественно оценивается обнаруженный методом цифровой микрофотографии эффект фотодинамического действия на клетки жировой ткани *in vitro*. Такой анализ в рамках оптического метода исследования позволил выявить механизм действия света на сенсibilизированные клетки жировой ткани. В отличие от [14–16], где биологический объект оставался неподвижным, а его оптические свойства изменялись во времени, в [23–25] метод цифровой микрофотографии использовался для исследования обратного случая: регистрируемый биообъект перемещался в пространстве, но практически не изменял свою структуру, свойства. Действительно, в [23–25] метод цифровой микрофотографии применен для регистрации потоков эритроцитов или их иммунных комплексов (агглютинатов) *in vitro*. Важно отметить, что процесс агглютинации (склеивание эритроцитов специфической сывороткой) лежит в основе определения групповой принадлежности крови человека. В работах [23–25] показано, что кросскорреляционный метод анализа видеоизображений может быть использован как один из возможных вариантов математической обработки цифровых фотографий при разработке приборов для инструментального определения группы крови. Отметим, что цифровая микрофотография с использованием принципа распознавания образов применена в приборе для определения группы крови PK7200® Automated Microplate System (фирма Olympus Diagnostics) [26, 27].

Опыт исследования биологических объектов [14–16, 20, 21, 23–25] с использованием метода цифровой фотографии и последующей математической обработкой результатов показывает, что наиболее важными элементами проведения экспериментов являются:

- правильный подбор оптических характеристик цифрового оптического микроскопа;
- измерение световой характеристики ПЗС камеры и учет ее нелинейности;
- применение различных методик математической обработки результатов оцифровки экспериментально полученных видеоизображений.

Анализ этих компонентов цифровой микроскопии применительно к задачам цито- и гематологии является целью настоящей статьи.

Оптические характеристики цифрового микроскопа

Исследования фотодинамического действия на сенсibilизированную жировую ткань [14–16] проводились с использованием микроскопа БИОЛАМ П2-1 с монохромной ПЗС камерой типа DCM500 с разрешением 5 мегапикселей, регистрация же эритроцитов и их агглютинатов проточным методом [23–25] велась с применением оптического микроскопа ЛОМО БИОМЕД и полихромной цифровой камеры Logitect-Quick Cam с разрешением 2 мегапикселя. В дальнейшем оптический микроскоп, снабженный ПЗС камерой, будем называть оптическим «цифровым микроскопом». Несмотря на различие в экспериментальном оборудовании в [14–16] и [23–25] некоторые вопросы являются общими, например, возможные величины пространственной чувствительности (масштаб) устройств. Под термином «пространственная чувствительность» будем понимать количество пикселей на единицу длины объекта.

Пространственная чувствительность цифрового микроскопа

Измерение зависимости пространственной чувствительности цифрового микроскопа от величины увеличения его объектива проводилось с использованием камеры Горяева – устройства,

широко применяемого в медицине для счета форменных элементов крови и других клеток. Общий вид камеры Горяева и ее фрагмента, полученные с помощью микроскопа, представлены на рис. 1.

Устройство представляет собой стеклянную пластину определенного профиля с нанесенными на нее штрихами, расстояния между которыми указаны на рис. 1б. Камера Горяева использовалась как мерная линейка, с помощью которой определялась пространственная чувствительность цифрового микроскопа (пкс/мкм) в зависимости от увеличения объектива K . Результаты измерений представлены на рис. 2.

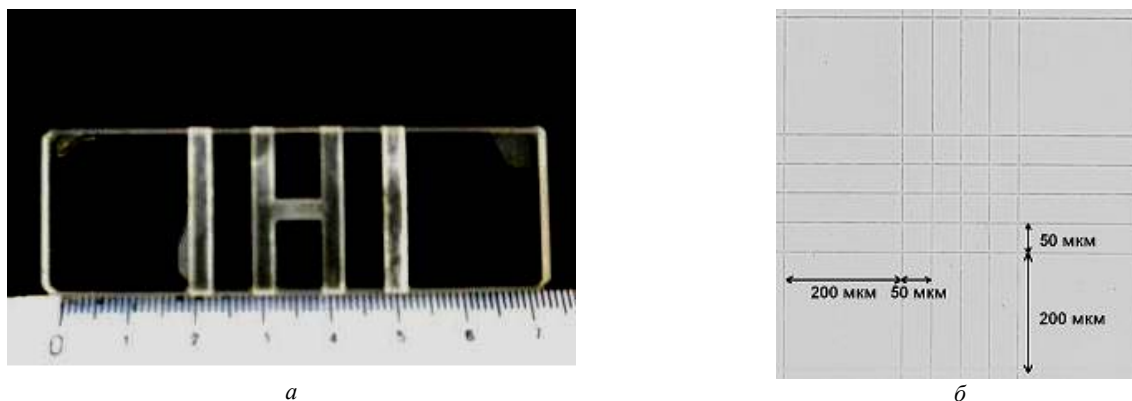


Рис. 1. Камера Горяева: *а*– общий вид, *б*– микрофотография фрагмента камеры при увеличении объектива $K=10\times$

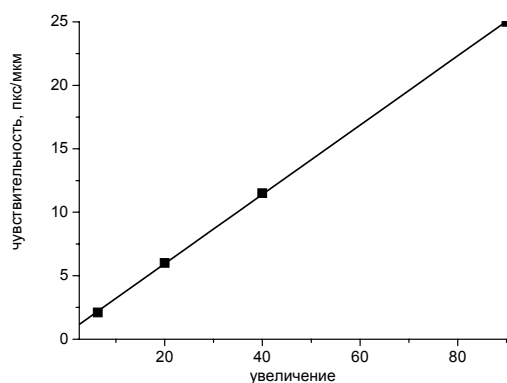


Рис. 2. Чувствительность цифрового микроскопа (пкс/мкм) как функция увеличения его объектива

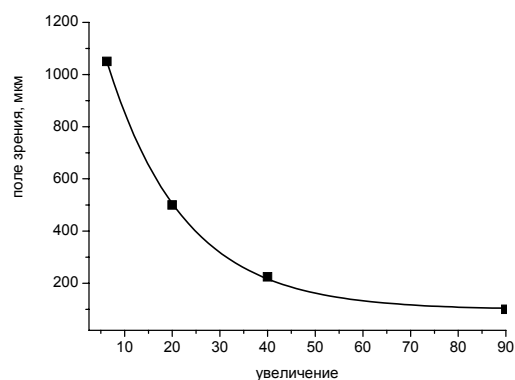


Рис. 3. Поле зрения цифрового микроскопа (мкм) в зависимости от увеличения его объектива; точки – эксперимент, кривая – аппроксимация

Из рис. 2 видно, что объективы с увеличением $20\times$ и $40\times$ вполне приемлемы для регистрации эритроцитов [23–25], средние размеры которых составляют 8 мкм (следовательно, около 40 или 80 пкс, соответственно), или для визуализации жировых клеток с размерами 70 – 100 мкм [14, 15]. Однако для более детального изучения облученных световым источником клеток, например, динамических процессов в области мембраны сенсibilизированной жировой клетки или в области их межклеточного пространства d ($d=3\div 4$ мкм), требуется большая величина пространственной чувствительности, например, адекватной 90-кратному объективу.

Размеры ячеек камеры Горяева довольно велики (50 мкм), поэтому для оценки минимальных размеров реальных физических частиц, которые могут быть зарегистрированы используемыми цифровыми микроскопами, был изготовлен специальный фотошаблон с заданными размерами моделей частиц. Фотошаблон представлял собой стеклянную пластину, на одной из сторон которой методом электронной литографии были нанесены металлические полоски и квадраты разных размеров (рис. 4).

Из рис. 4а видно, что пространственная чувствительность для 10-кратного объектива позволяет регистрировать металлическую полоску фотошаблона шириной до 1 мкм, однако, квадрат фотошаблона со стороной того же размера, различим весьма слабо. В то же время 40- и 90-кратные объективы позволяют уверенно регистрировать как металлическую полоску фотошаблона шириной 1 мкм, так и квадрат фотошаблона со стороной того же размера (рис. 4в). Оценки пространственной

чувствительности цифрового микроскопа на основе фотошаблона дают практически те же величины, что и эксперименты с камерой Горяева.



Рис. 4. Фотошаблон: *a* – общий вид (объектив - $10\times$), размеры частиц: 1 – 100 мкм, 2 – 50 мкм, 3 – 10 мкм, 4 – 5 мкм, 5 – 1 мкм; расстояние между соседними частицами 6 – 100 мкм; *б* – «микрочастицы» 4 и 5 для $40\times$ объектива, *в* – «микрочастицы» 4 и 5 для объектива - $90\times$

Отмеченная выше достаточная для регистрации эритроцитов пространственная чувствительность цифрового микроскопа при 40-кратном объективе демонстрируется на рис. 5. Легко видеть, что диаметр эритроцита (8 мкм) соответствует примерно 80 пикселям; это позволяет не только уверенно визуализировать эритроцит (рис. 5а), но и получить зависимость оптического коэффициента пропускания эритроцита от координаты его поверхности $T(X)$ (рис. 5б). Точки а, б, в на рис.5а соответствуют границам эритроцита и его центральной области последовательно; эти же точки сопрягаются с минимумами оптического коэффициента пропускания на рис.5б. Расстояние между точками а, в на рис.5б позволяет количественно оценить размер эритроцита. Естественно, использование объективов большей кратности, например $90\times$, дает возможность анализировать влияние различных физических или химических факторов, а также патологических явлений в организме на размеры и форму эритроцитов при проведении медико-биологических исследований. На рис. 5в представлена фотография эритроцитарного иммунного комплекса (агглютината). Несмотря на довольно крупные размеры комплекса (его размер на рис. 5в составляет около 18 мкм), пространственная чувствительность цифрового микроскопа должна соответствовать увеличению объектива не ниже $40\times$ для уверенной регистрации агглютинатов в потоке *in vitro* при определении группы крови человека проточным методом. Заметим, что в приборах для определения групповой принадлежности крови донора или реципиента ошибка должна быть исключена абсолютно.

Поле зрения цифрового микроскопа

Другой важной оптической характеристикой цифрового микроскопа является его поле зрения. Рис. 3 демонстрирует зависимость размера поля зрения от кратности увеличения объектива микроскопа.

Микрофотографии клеток жировой ткани для различных значений размеров поля зрения (увеличения объективов) приведены на рис. 6 а,в. Рис. 6б,г отображают зависимость оптического коэффициента пропускания T от координаты точки x на мембране клетки вдоль прямых аб или a_1b_1 , указанных на рисунках 6а,в соответственно.

Точки а и б (a_1 и b_1), помеченные на рис. 6 а, б (рис.6 в, г), соответствуют областям межклеточного пространства. Легко видеть, что кривая $T(X)$ позволяет оценить размер клетки, а также ширину межклеточного пространства – 35 и 3–4 мкм, соответственно. Отметим, что при используемом 90-кратном объективе количество точек на кривой составляет 110 пкс. Это дает возможность достаточно точно воспроизводить кривую $T(X)$, а следовательно, детально регистрировать изменения структуры клетки при воздействии различных физических, например световых [14–16], и иных факторов.

Световая характеристика цифровой камеры

Статистическая обработка цифровых фотографий основана на их оцифровке по пикселям и представлении результата в виде статистических выборок. Для 8-разрядных CCD камер [14–16, 23–25] кодирование состояния одного пикселя с помощью одного байта позволяет передавать 256 различных оттенков серого цвета от полностью черного (0 пкс) до полностью белого (255 пкс). С оптической точки зрения каждый элемент выборки, соответствующий данному пикселю, может рассматриваться как числовое значение оптического коэффициента пропускания элемента биообъекта, а анализируемое

изображение в целом – как распределение коэффициента пропускания по всему биологическому объекту.

Анализ числовых значений яркости B в экспериментах с биологическими объектами [14–16, 23–25] показал, что в зависимости от условий экспериментов и времени значение яркости B может приближаться к предельному значению $B_{max} = 255$. Последнее указывает на возможность эффекта «насыщения» используемых камер. Измеренные световые характеристики ПЗС камер подтвердили это предположение: на рис. 7а приведена световая характеристика ПЗС камеры типа DCM500, используемой в экспериментах с жировой тканью (дальнейшие иллюстрации связаны именно с этой камерой); световая характеристика камеры Logitect-Quick Cam для гематологических исследований близка к предыдущей. Заметим, что под термином «световая характеристика» ПЗС камеры понимаем зависимость ее выходной величины (яркость B) от входной (это либо мощность светового потока P , падающего на ПЗС камеру, либо коэффициент пропускания нейтральных светофильтров, устанавливаемых на пути пучка света).

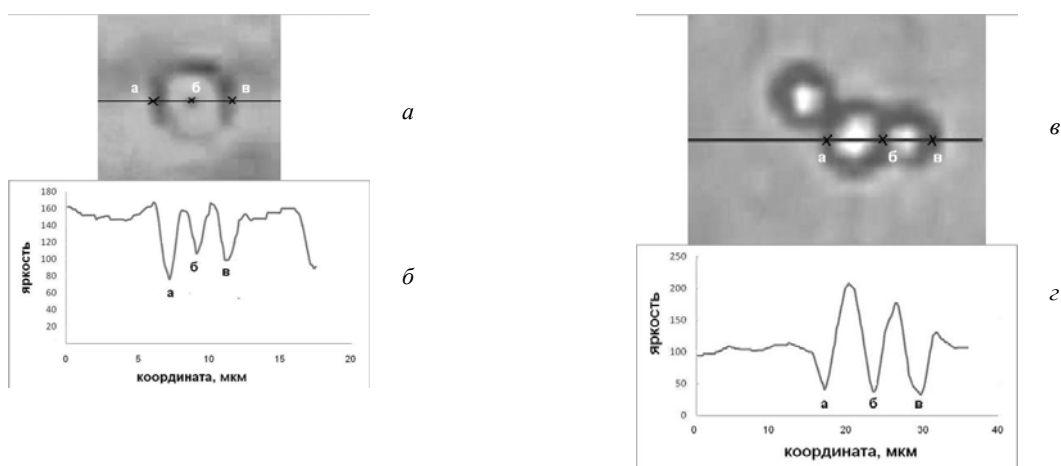


Рис. 5. Эритроцит и комплекс: $a, в$ – эритроцит и эритроцитарный комплекс соответственно $40\times$ объектив; линия $a, б, в$ – прямая, вдоль которой определяется зависимость яркости B от координаты прямой; $б, з$ – кривые зависимости B от координаты прямой; $a, б, в$ – для эритроцита и агглютината соответственно

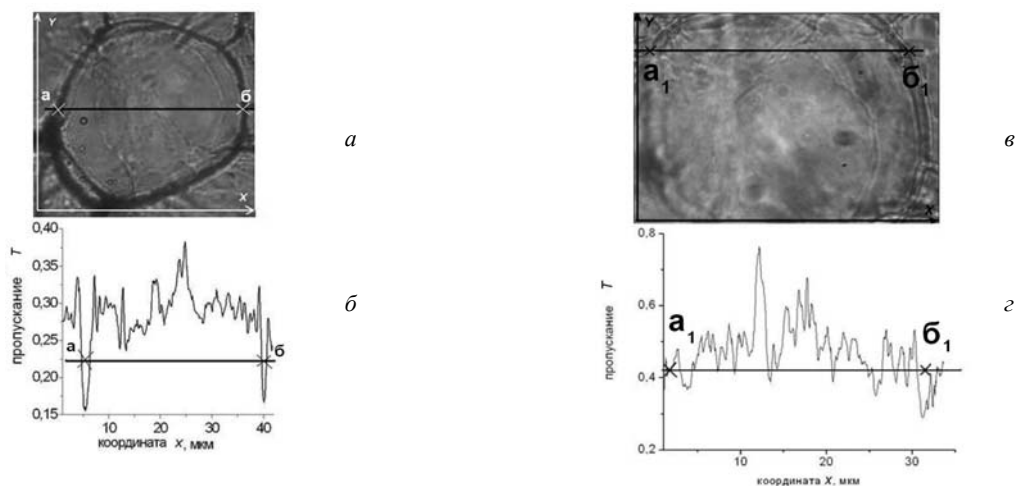


Рис. 6. Микрофотографии клеток жировой ткани для различных значений размеров поля зрения (увеличения объективов): a – $40\times$; $в$ – $90\times$, а также зависимость оптического коэффициента пропускания клетки от координаты для соответствующих микрофотографий: $б$ – $40\times$; $з$ – $90\times$

Зависимость яркости B , регистрируемой фотокамерой Logitect-Quick Cam, от мощности светового потока P определялась с помощью калиброванного фотоприемника “Newport Power Meter 1815-c” путем расположения на пути светового пучка стандартных нейтральных светофильтров НС и регистрацией светового пятна с помощью испытуемой камеры с последующей оцифровкой результата. После оцифровки видеоизображений полученная световая характеристика фотокамеры $B(P)$ аппроксимировалась полиномом третьей степени

$$B = 4 \times 10^{-6} P^3 - 4.2 \times 10^{-3} P^2 + 1.5 P.$$

Найденная функция преобразовывалась в зависимость $P(B)$, которая в дальнейшем служила калибровочной кривой

$$P = 5 \times 10^{-5} B^3 - 7.6 \times 10^{-3} B^2 + B.$$

Результаты дальнейших измерений [23-25] обрабатывались математически с учетом этой зависимости.

Измерение световой характеристики $B(T)$ ПЗС камеры типа DCM500 (рис. 7а) осуществлялось путем изменения светового потока с помощью нейтральных светофильтров с одновременной регистрацией ПЗС камерой светового пятна. Естественно, предварительные измерения коэффициентов пропускания нейтральных светофильтров производились с учетом спектральных свойств исследуемых в [14-16] биообъектов. При этом световой поток осветительной лампы микроскопа подбирался так, чтобы в отсутствие светофильтров ($T = 100\%$) величина яркости составляла $B = 255$.

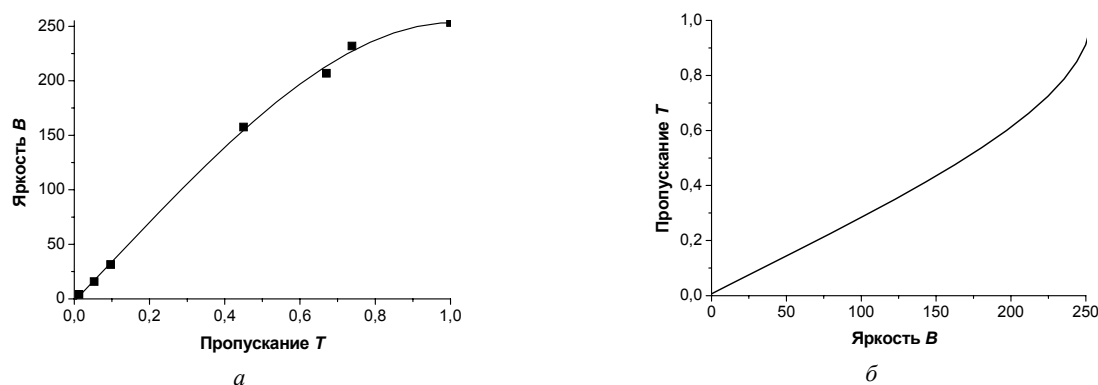


Рис. 7. Характеристики цифровой камеры: а– световая характеристика $B(T)$ камеры - точки – экспериментальные значения, сплошная линия – аппроксимация экспериментальных результатов; б– калибровочная кривая $T(B)$, аппроксимированная полиномом третьей степени

Из рисунка 7а видно, что характеристика $B(T)$ включает в себя линейную часть (пределы изменения яркости B от 0 до 130 единиц), а также кривую, соответствующую эффекту насыщения (B от 130 до 255 единиц яркости). Проведение экспериментов с использованием всей световой характеристики ведет к искажению результатов, а работа лишь на линейном ее участке значительно ограничивает динамический диапазон измерений. Представляется важным отметить, что в экспериментах с биологическими объектами, динамически изменяющимися во времени, когда их коэффициент пропускания изменяется в широких пределах (см. например, [14–16]), часто оказывается невозможным заранее предусмотреть, чтобы световые потоки, зондирующие биообъект, были в пределах линейности световой характеристики ПЗС камеры.

С целью расширения динамического диапазона измерений световая характеристика ПЗС камеры типа DCM500 (рис. 7а) аппроксимировалась полиномом третьей степени вида:

$$B(T) = -2.39 + 361T + 37.75T^2 - 142.9T^3.$$

Затем компьютерное преобразование найденной аппроксимации $B(T)$ в зависимость $T(B)$ позволяло установить калибровочную кривую, по которой каждому измеренному значению яркости B можно поставить в соответствие коэффициент пропускания биообъекта T . Такой подход нам представляется вполне корректным, в то же время он позволяет существенно расширить динамический диапазон регистрируемых световых потоков. Естественно, все последующие расчеты [14–16] проводились с учетом найденной калибровочной кривой рис. 7б, аппроксимированной полиномом

$$T(B) = -0.01574 + 0.00478B - 2.6 \times 10^{-5} B^2 + 8.9 \times 10^{-8} B^3.$$

Математическая обработка цифровых изображений

Математическая обработка цифровых изображений, как правило, предполагает статистический анализ выборки цифровых значений яркости изображений. Однако характер математической обработки многообразен, он существенно зависит от объекта, целей и задач исследования. В качестве примера приведем подходы к математической обработке результатов, полученных в [14–16, 23–25].

Следует отметить важность проведения математической обработки цифровых изображений, т.к. в этом случае они становятся не только иллюстрацией объектов, явлений и др., но и основой к получению дополнительных сведений об объекте.

Статистическая обработка цифровых изображений неподвижных объектов

Стандартная статистическая обработка цифровых изображений клеток сенсibilизированной и облученной светом ткани, фрагменты которых приведены на рис. 8, позволила в рамках оптических исследований предложить возможный механизм действия света на изучаемый биообъект, а, именно, индуцируемый светом липолиз жировых клеток без их тотальной деструкции [14–16]. Кроме того, такой анализ дал возможность описать динамику обнаруженного явления, неравномерность его интенсивности по поверхности клетки.

В отличие от [14–16], где неравномерность процесса липолиза жировой клетки по поверхности ее мембраны анализировалась лишь для одномерного случая $T(X)$ (вдоль избранной прямой, «рассекающей» клетку; аналог $T(X)$ показан на рис. 6б,г), в настоящей работе предлагается проведение такого анализа по всей поверхности клетки $T(X,Y)$. Для этого можно воспользоваться дифференциальным подходом: разность соответствующих попарных элементов двух матриц $T(X,Y)$, относящихся к разным моментам времени, дает новую матрицу $\Delta T(X,Y)$, последующая визуализация которой (рис. 8) позволяет иллюстрировать распределение процесса липолиза жировой клетки по поверхности клетки. Изображения, представленные на рис. 8, получены на основании результатов 8а-е путем попарного, симметричного вычитания элементов выборки, соответствующей рис. 8а, из такой же выборки для рисунка, например, 8в. Результатом такого вычитания становится рис. 8в₁. Заметим, что за вычитаемую величину принималась выборка, соответствующая рис. 8а, она являлась базовой. Сравнение рисунков 8а-е и 8а₁-е₁ показывает, что если первая серия рисунков иллюстрирует лишь общее «просветление» клеток жировой ткани в ответ на фотодинамическое действие, то серия рис. 8а₁-е₁ демонстрирует, что: а) наиболее интенсивно «просветление» жировой ткани происходит в области межклеточного пространства, б) процесс «просветления» жировой ткани соответствует в основном периоду времени наблюдения с 25 по 57 мин после фотодинамического облучения ткани. Последнее хорошо согласуется с выводами [14–16].

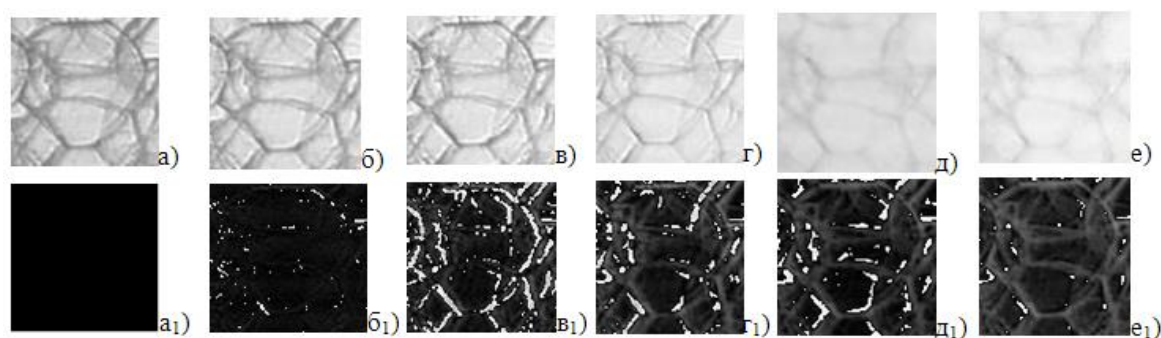


Рис. 8. Изображения сенсibilизированной жировой ткани: а – до облучения и после ее облучения б–е спустя б – 9 мин, в – 25 мин, г – 41 мин, д – 57 мин и е – 115 мин. Иллюстрации а₁–е₁ – результаты дифференциальной обработки фотографий а–е

Отметим, что в экспериментах [14–16] исследуемый биологический объект оставался неподвижным, однако, его оптические свойства изменялись во времени.

Обработка цифровых изображений биообъектов в динамике

Математическая обработка цифровых изображений подвижных эритроцитов и их агглютинатов в потоке [23–25] носила совсем иной характер. Микровидеоролики трех последовательных потоков (раствор исследуемой крови (А), раствор «кровь + не агглютинирующая сыворотка» (В) и раствор «кровь + агглютинирующая сыворотка» (С)) оцифровывались, и каждый фотокадр представлялся в виде числовой матрицы. Фотокадры (матрицы) каждого из трех видеороликов для растворов крови А или смеси «кровь – сыворотка» В, С усреднялись ($\langle A \rangle$, $\langle B \rangle$, $\langle C \rangle$), далее отыскивалась корреляция между элементами матриц А и $\langle A \rangle$, В и $\langle B \rangle$, С и $\langle C \rangle$ в виде кросс-корреляционной функции, т.е. зависимости коэффициента корреляции для двух сопоставляемых фотокадров от координаты x поперек движения потока исследуемой жидкости. Визуализация усредненной матрицы для раствора крови $\langle A \rangle$ представлена на рис. 9а.

Некоторые темные пятна на рис. 9а дают эритроциты или их комплексы, приклеившиеся в предыдущих опытах к стенкам капилляра, по которому пропускается исследуемый раствор крови. На рис. 9б и 9в отображены эритроциты и соответствующая им корреляционная функция для трех избранных для иллюстрации клеток а,б,в. Из рис. 9в видно, что отклонение корреляционной функции

незначительно ввиду сравнительно малого размера эритроцита. На рис.9.г приведен фрагмент фотокадра с эритроцитарным комплексом. Кривая корреляционной функции для этого комплекса (рис.9д) показывает, что крупный эритроцитарный комплекс дает отклонение корреляционной функции значительно большее, чем одиночный эритроцит. Эта разница в величинах отклонений корреляционной функции для одиночных эритроцитов и их иммунных комплексов несет информацию о характере частицы, движущейся в потоке. Уверенно отличить эритроцит от агглютината в потоке жидкости – основная задача проточного метода определения групповой принадлежности крови человека. В [23–25] показано, что для рассмотренных задач кросскорреляционный анализ позволяет вести обработку цифровых данных микрофотографий лишь для подвижных частиц и значительно снижает роль помех – неподвижных неоднородностей.

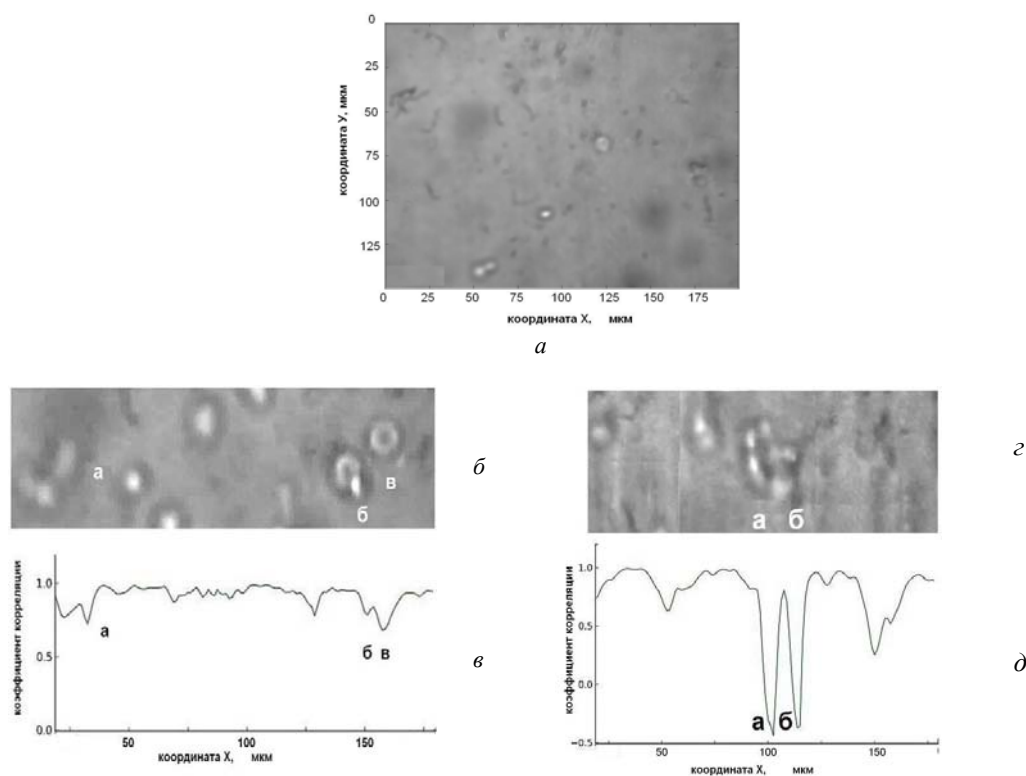


Рис. 9. Изображения эритроцитов, их иммунных комплексов и графики соответствующих корреляционных функций: а–визуализация результата усреднения изображений (цифровых матриц) видеоролика для раствора крови <A>; б–эритроциты; в–график корреляционной функции для одиночных эритроцитов; г–эритроциты и их агглютинаты; д–график корреляционной функции для эритроцитов и их агглютинатов

Заключение

Проведенное исследование позволяет сделать ряд выводов.

1. Измерение пространственной чувствительности (масштаб) и поля зрения оптического цифрового микроскопа показало, что вполне достижимой величиной масштаба может быть 20–25 пкс/мкм при величине поля зрения порядка 110 мкм, что важно при детальном изучении процессов в клетке и на поверхности вблизи ее мембраны.
2. Предложенный способ аппроксимации световой характеристики ПЗС камеры с последующим получением ее калибровочной кривой существенно расширяет динамический диапазон измерений. Это особенно важно при исследовании динамических биологических сред, когда их оптические характеристики изменяются в широких пределах.
3. Показано, что для статических, неподвижных биообъектов, но изменяющих во времени свои свойства, структуру целесообразно использовать стандартную статистическую обработку результатов или ее дифференциальную модификацию. Последнее дает возможность отображать пространственную динамику процессов в биообъекте.

4. Кросскорреляционный метод анализа позволяет получать информацию о характере подвижных частиц в потоке и одновременно снижать влияние неподвижных помех на процесс измерений. В частности, это можно использовать для разработки проточных систем для определения группы крови.

Авторы надеются, что опыт использования оптической цифровой микроскопии для решения конкретных задач цитологии и гематологии может оказаться полезным как в биомедицинских исследованиях, так и в экспериментах с объектами небиологического происхождения.

Список литературы

1. Coppey-Moisan M., Delie J., Magdelenat H. // *Methods in Molecular Biology*. 1995. Vol. 33. P. 359.
2. Corley R.B. *A Guide to Methods in the Biomedical Sciences*. Berlin: Springer, 2005.
3. Wingate R. J. T. // *Methods in Molecular Biology*. 1999. Vol. 97. P. 711.
4. Bhaskar H., Sing S. // *J. Real-Time Image Proc.* 2007. Vol.1. P. 195.
5. Athanasiou T., Debas H., Darzi A. *Key Topics in Surgical Research and Methodology*. Berlin: Springer, 2010.
6. Rosette J. J. M. C. H. de la, Manyak M. J., Harisinghani M. G. et al. *Imaging in Oncological Urology. Part VIII*. Berlin: Springer, 2009.
7. Kohnen T., Koch D. D. *Cataract and Refractive Surgery*. Berlin: Springer, 2009.
8. *Advanced Optical Cytometry Methods and Disease Diagnoses/ ed. Tuchin V. V. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011.*
9. Robb R. A. // *Virtual Reality*. 2008. Vol.12. P.235.
10. Fung D. C., Theriot J. A. // *Current Option in Microbiology*. 1998. Vol.1. P. 346.
11. Gray A. J., Young D., Martin N. J., Glasbey C. A. // *J. of Applied Phycology*. 2002. Vol.14. P.193.
12. Wessels D. J., Kuhl S., Soll D. R. // *Methods in Molecular Biology*. 2009. Vol. 571. P. 455.
13. Mosig A., Jager S., Wang C., Nath S. et al. // *Algorithms for Molecular Biology*. 2009. Vol.4, № 10. P.1.
14. Дубровский В. А., Янина И. Ю., Тучин В. В. // *Биофизика*. 2011. № 11. С. 33 – 35.
15. Дубровский В. А., Дворкин Б. А., Янина И. Ю. и др. // *Цитология*. 2011. Т.53, № 5. С. 423.
16. Дубровский В. А., Янина И. Ю., Тучин В. В. *Проблемы оптической физики и биофотоники / под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. Саратов: Новый ветер, 2010. С. 96.*
17. Popescu G., Park Y. K., Choi W. et al. // *Blood Cell, Molecules and Diseases*. 2008. Vol. 41. P. 10.
18. Zhang H., Zeng L., Ke H. et al. // *Lecture Notes in Computer Science*. 2005. Vol. 3611. P. 210.
19. Vasin S.L., Titushkin I.A., Prokopenko R.A., Rozanova V.I. // *Biomedical Engineering*. 1998. Vol.32, № 1. P.5.
20. Дубровский В. А., Долмашкин А. А. // *Оптика и спектроскопия*. 2010. Т. 109, № 2. С. 1346.
21. Dolmashkin A. A., Doubrovski V. A. *Proc. SPIE «Saratov Fall Meeting 2010 Optical Technologies in Biophysics and Medicine XI» 2010. Vol. 7999. P. 799902-1-7.*
22. Leahy M. J., Enfield J. G., Clancy N. T. et al. // *Medical Laser Application*. 2007. Vol. 22. P.105.
23. Ganilova Yu.A., Doubrovski V.A., Ulyanov S.S. // *Proc. SPIE «Saratov Fall Meeting 2009: Optical Technologies in Biophysics and Medicine X»*. 2009. P.36.
24. Ганилова Ю. А., Дубровский В. А. *Проблемы оптической физики и биофотоники/ под ред. В.В. Тучина, Г.В. Симоненко. Саратов: Новый ветер, 2010. С. 39.*
25. Ganilova Yu. A., Doubrovski V. A., Zabenkov I. V. // *Proc. SPIE «Saratov Fall Meeting 2010 Optical Technologies in Biophysics and Medicine XI»*. 2010. Vol. 7999. P.799903-1-6.
26. Anthony S. R. *A Simplified Visible/Near-Infrared Spectrophotometric Approach to Blood Typing for Automated Transfusion Safety*, a thesis presented to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2005.
27. Lambert J. B. *A miniaturized device for blood typing using a simplified spectrophotometric approach*, a thesis submitted to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2006.
28. Tuchin V. V., Tarnok A., Zharov V. P. // *J. Biophoton*. 2009. Vol. 2, № 8–9. P.457.

Влияние растворов диметилсульфоксида на скорость движения эритроцитов в капиллярах ногтевого ложа человека

Е. А. Зубкина, П. А. Тимошина, Н. В. Цапурин, Д. Н. Агафонов, М. А. Виленский, Э. А. Генина, А. Н. Башкатов, В. В. Тучин

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по определению влияния растворов диметилсульфоксида различных концентраций на функционирование кровотока в коже с использованием полнопольного метода оценки контраста лазерных спеклов. На основании полученных результатов выполнена оценка динамики контраста спекл-модулированных изображений скорости движения эритроцитов в капиллярах ногтевого ложа человека под воздействием исследуемого агента.

Введение

Оптическое просветление биотканей в настоящее время является одним из наиболее эффективных способов снижения рассеяния излучения, проходящего через биоткань. Этот метод основан на согласовании показателей преломления рассеивателей и базового вещества, вызванном внутритканевым введением или местным нанесением биосовместимых химических агентов с показателем преломления близким к показателю преломления рассеивателей [1–4]. Хорошо известно, что диффузия водных растворов веществ через роговой слой эпидермиса затруднена. Толщина рогового слоя составляет 100–200 мкм. Роговой слой состоит из корнеоцитов, которые представляют собой плотно упакованные плоские безъядерные клетки диаметром 4 мкм и толщиной 0.5 мкм. Корнеоциты погружены в липидный бислой, что создаёт барьер для гидрофильных веществ, таких как: глицерин, раствор глюкозы, полиэтиленгликоль и др. [5]. В качестве усилителей диффузии просветляющих агентов через роговой слой эпидермиса часто используется диметилсульфоксид (ДМСО) [6,7]. Однако, несмотря на многочисленные эксперименты, в которых используется данный усилитель диффузии, к настоящему времени существует недостаточно информации о его влиянии на скорость кровотока в микрокапиллярах кожи. Таким образом, цель данной работы состоит в определении влияния растворов ДМСО различных концентраций на функционирование кровотока в коже.

Материалы и методы

Исследования поведения эритроцитов проводились на капиллярах ногтевого ложа среднего или безымянного пальцев правой или левой руки человека. В экспериментах участвовало пять добровольцев. Средняя толщина рогового слоя эпидермиса на исследуемом участке составляла 0.19 ± 0.12 мм. Исследуемый агент наносился на поверхность кожи. В процессе измерений исследуемый раствор постоянно добавлялся.

В качестве исследуемых агентов использовались 99.9% и 10% водный раствор ДМСО (Sigma, США). Показатели преломления применяемых растворов были измерены с помощью рефрактометра Аббе ИРФ-454Б2М (КОМЗ, Россия) на длине волны 589 нм и составляли 1.469 и 1.354 соответственно. Все измерения проводились при комнатной температуре (около 20°C).

Для проведения экспериментов использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис.1. Для визуализации капилляров и определения исследуемой области использовался метод капилляроскопии. Небольшой участок ногтевого ложа освещался 8-элементным светодиодным осветителем ($\lambda = 500\text{--}535$ нм), локализованным в тубусе микроскопа. При оценке контраста лазерных спеклов в качестве источника излучения применялся одномодовый гелий-неоновый лазер ($\lambda = 632.8$ нм, $P = 5$ мВт). Для передачи лазерного излучения к исследуемому участку применялось оптическое волокно. После прохождения через микроскопическую систему (микрообъектив 10×) рассеянный в поверхностных слоях биотканей свет регистрировался монохромной КМОП камерой Basler A602f (Basler, Германия) (число пикселей в матрице 656×491 , размер пикселя $9.9 \text{ мкм} \times 9.9 \text{ мкм}$; 8 бит/пиксель) и в виде цифрового сигнала попадал в компьютер.

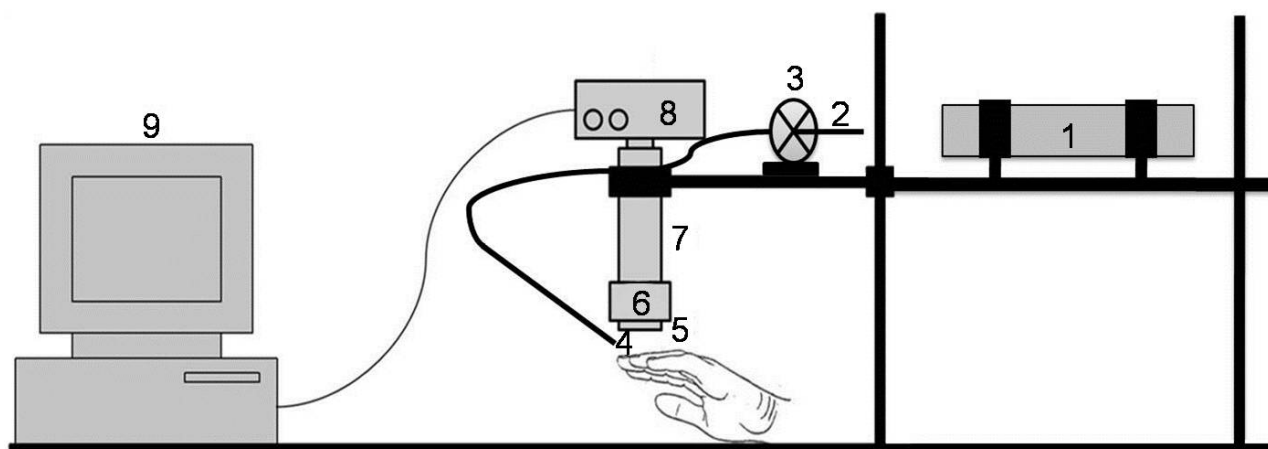


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – He-Ne лазер; 2 – оптическое волокно; 3 – держатель для оптического волокна; 4 – объект исследования; 5 – 8-элементный светодиодный осветитель; 6 – микрообъектив 10×; 7 – тубус микроскопический; 8 – КМОП – камера Basler A602f; 9 – ПК

Управление камерой в процессе ее настройки и последующей регистрации видеоданных осуществлялось с помощью специализированной программы, разработанной в среде программирования LabView. Видеоданные сохранялись на жесткий диск для последующего анализа в формате .avi без сжатия, что обеспечивало постоянство межкадрового интервала при последующем разбиении видеоданных на последовательности изображений динамических спеклов. Регистрация данных осуществлялась с кадровой частотой 40 Гц в режиме неполного кадра (subframe mode) с размерами «окна» 5 пикселей и временем экспозиции кадра 20 мс. Параметры камеры (усиление, яркость) в зависимости от оптических характеристик анализируемой биоткани автоматически выбирались таким образом, чтобы обеспечить максимальный разброс значений яркости пикселей по анализируемому участку при отсутствии насыщения отдельных элементов изображения (максимальная яркость пикселей в пределах анализируемого участка не превышала 200 единиц) [8].

На рис.2 представлены изображения участка ногтевого ложа, полученные при разбиении видео, записанного с помощью метода капилляроскопии, на последовательность кадров. Эти изображения отражают то, что метод капилляроскопии позволяет отследить динамику эритроцитов, оценить изменение скорости их движения по мере воздействия агента, а также оставаться на одной области измерений вне зависимости от движения руки пациента.

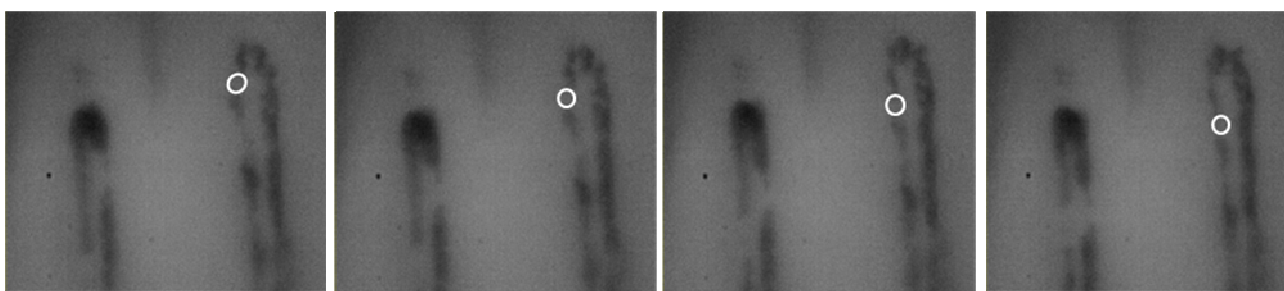


Рис. 2. Изображение динамики кровотока в капиллярах ногтевого ложа человека. Метки показывают смещение группы эритроцитов по капиллярному руслу

Однако ввиду малого пространственного разрешения оценка линейной скорости движения эритроцитов по кадрам, полученным при разбиении видеофайлов, достаточно затруднена и носит неоднозначный характер. В связи с этим для оценки изменения скорости движения эритроцитов применялся метод полнопольной спекл-капилляроскопии.

Значения контраста V фиксируемых изображений определялись программой автоматически по формуле

$$V_k = \sigma_{I_k} / \bar{I}_k,$$

где k – номер кадра в последовательности спекл-модулированных изображений, \bar{I}_k и σ_{I_k} – соответственно усредненное по анализируемому кадру значение яркости и среднеквадратичное значение

флуктуационной составляющей яркости пикселей: $\bar{I}_k = (1/MN) \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N I_k(m, n);$

$\sigma_{I_k} = \sqrt{(1/MN) \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N \{I_k(m, n) - \bar{I}_k\}^2}$ (здесь M и N – соответственно количество пикселей в строках

и столбцах анализируемого фрагмента кадра, $I_k(m, n)$ – значение яркости (m, n) пикселя в k -м кадре.

Исследование изменения функционирования кровотока в капиллярах ногтевого ложа проводилось в два этапа. На первом этапе проводилась экспериментальная оценка изменения поведения эритроцитов под воздействием внешних факторов (понижение температуры объекта исследования, а также онемение руки, вызванные долговременным нахождением в одном положении). Запись файлов проводилась в течение 3 минут с интервалом 15 минут. На втором этапе проводилась экспериментальная оценка изменения поведения эритроцитов под воздействием растворов ДМСО.

Для определения влияния ДМСО на микроциркуляцию крови в коже сравнивали среднее значение контраста спекл-модулированных изображений скорости движения эритроцитов до и после применения препарата. Для последующего восстановления кровотока на исследуемый участок кожи

ногтевого ложа наносился физиологический раствор (0.9% водный раствор NaCl). Запись файлов проводилась аналогично.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлен результат исследования изменения контраста спекл-модулированных изображений микрокапилляров под действием внешних факторов, сопровождающих эксперимент (понижение температуры объекта исследования и онемение руки, вызванные длительным нахождением в одном положении). В данном случае растворы ДМСО не наносились на поверхность кожи исследуемого участка.

В течение первых 20 минут среднее значение контраста снижается приблизительно на 10%, а в последующие 40 минут возрастает приблизительно на 16% относительно начального значения. Снижение контраста соответствует увеличению скорости движения эритроцитов в микрокапиллярах, что может быть вызвано различными, в том числе и случайными факторами. Повышение контраста, в свою очередь, свидетельствует о постепенном снижении скорости эритроцитов, вызванном перечисленными выше факторами.

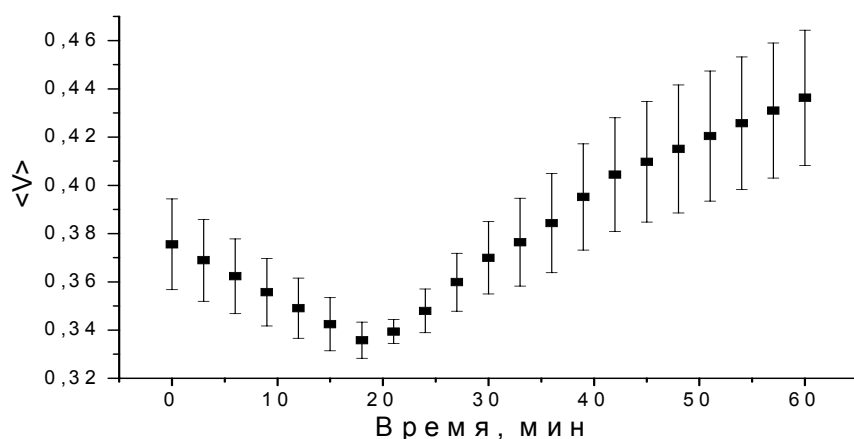


Рис. 3. Динамика изменения среднего значения контраста спекл-модулированных изображений участка ногтевого ложа под действием следующих факторов: понижение температуры объекта исследования и онемение руки, вызванные длительным нахождением в одном положении в процессе измерений

На рис. 4 и 5 представлена динамика изменения среднего значения контраста спекл-модулированных изображений участка ногтевого ложа под действием растворов ДМСО с концентрациями соответственно 99.9% и 10%. Символы соответствуют экспериментальным значениям, кривая – результат аппроксимации.

Хорошо видно, что при использовании в качестве агента неразбавленного ДМСО среднее значение контраста возрастает на 42% в течение 22 минут, что свидетельствует о соответствующем замедлении скорости эритроцитов в капиллярах. Понижение среднего значения контраста на 18% наблюдается после удаления с поверхности кожи ДМСО и нанесения на исследуемый участок физиологического раствора. Среднее значение контраста через 40 минут не достигает своего начального значения, однако оно коррелирует со значением контраста, которое достигается при неподвижном положении руки (см. рис. 3).

Под действием 10%-го раствора ДМСО происходит постепенное повышение контраста спекл-модулированных изображений кожи. Степень повышения значения контраста в течение 40 минут составляет более 30%, в то время как повышение контраста только за счет неподвижного положения руки в течение этого же промежутка времени составляет не более 5%.

Снижение скорости эритроцитов под действием растворов ДМСО вызвано, по-видимому, стазом микрососудов в поверхностных слоях кожи. С одной стороны, этот эффект, сопровождает оптическое просветление биоткани при использовании в качестве усилителя диффузии растворов ДМСО и может рассматриваться как побочное явление. Однако, с другой стороны, замедление кровотока в микрососудах может быть полезно, поскольку снижает скорость вывода иммерсионного агента из зоны введения и, таким образом, может способствовать повышению степени оптического просветления кожи.

Быстрое повышение скорости кровотока при введении в кожу физиологического раствора говорит об обратимости реакции гемостаза и полном восстановлении функционирования микрососудов.

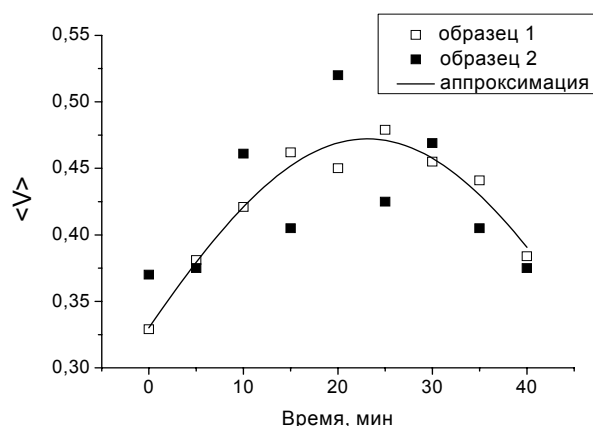


Рис. 4. Динамика изменения среднего значения контраста спекл-модулированных изображений участка ногтевого ложа под действием ДМСО (99.9%) и последующего восстановления кровотока под действием физиологического раствора. Символы соответствуют экспериментальным значениям, кривая – результат аппроксимации

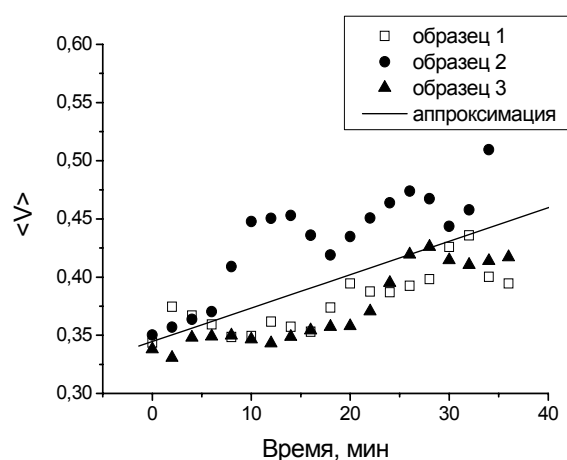


Рис. 5. Динамика изменения среднего значения контраста спекл-модулированных изображений участка ногтевого ложа под действием ДМСО (10%). Символы соответствуют экспериментальным значениям, кривая – результат аппроксимации

Заключение

Результаты исследований показывают, что применение неразбавленного ДМСО и водного раствора ДМСО вызывает заметное повышение среднего значения контраста спекл-модулированных изображений скорости движения эритроцитов в среднем на 36%, что свидетельствует о соответствующем замедлении скорости эритроцитов в капиллярах. Такое поведение микрогемодинамики можно объяснить стазом сосудов, происходящим в результате действия ДМСО.

Таким образом, представленные результаты позволяют сделать вывод, что раствор ДМСО даже в достаточно малой концентрации вызывает стаз капилляров кожи. Однако данное исследование носит предварительный характер. Для однозначного заключения о степени гемостаза под действием исследуемых агентов требуется проведение систематических исследований и статистической обработки полученных результатов.

Исследование проведено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0879), целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект №2.1.1/11225) и седьмой рамочной программы Комиссии Европейского Союза PHOTONICS4LIFE (грант № 224014 Network of Excellence for Biophotonics).

Список литературы

1. Башкатов А. Н., Генина Э. А., Синичкин Ю. П. и др. // Биоптика. 2003. Т. 48, № 2. С. 309–313.
2. Генина Э. А., Башкатов А. Н., Кочубей В. И. и др. // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98, № 3. С. 515–521.
3. Genina E. A., Bashkatov A. N., Korobko A. A. et al. // J. Biomed. Opt. 2008. Vol. 13, № 2. P. 021102.
4. Genina E. A., Bashkatov A. N., Tuchin V. V. Optical clearing of cranial bone, Advanced Optical Technologies, 2008. 267867.
5. Schaefer H., Redelmeier T. E. Skin Barrier: Principles of Percutaneous Absorption. Basel: Karger, 1996.
6. Lombry C., Dujardin N., Preat V. // Pharmaceutical Research. 2000. Vol. 17, № 1. P. 32–37.
7. Xu X., Yu L., Chen Z. // J. Biomed. Opt. 2008. Vol. 13, № 2. P. 021107.
8. Виленский М. А., Агафонов Д. Н., Зимняков Д. А. и др. // Квантовая электроника. 2011. Т. 41, № 4. С.324–328.

Оптическое просветление кожи и его влияние на микроциркуляцию крови

Н. В.Цапурина, Е. А.Зубкина, Э. А.Генина, Д. Н. Агафонов, М. А. Виленский, А. Н. Башкатов, В. В. Тучин

Исследования оптического просветления биоткани показали, что использование водного раствора глицерина в качестве просветляющего агента позволяет достаточно эффективно управлять оптическими свойствами кожи. Происходит увеличение коэффициента коллимированного пропускания образцов кожи в 8–13 раз в зависимости от длины волны, что будет способствовать увеличению глубины проникновения оптического излучения в биоткань.

Введение

Метод оптического просветления биотканей основан на согласовании показателей преломления рассеивателей и базового вещества, вызванном внутритканевым введением или местным нанесением биосовместимых химических агентов с показателем преломления близким к показателю преломления рассеивателей. Это способствует снижению рассеяния излучения, проходящего через биоткань, и следовательно, расширяет возможности применения оптических и лазерных методов в биологии и медицине [1–4].

В настоящей работе представлены результаты изменения оптического пропускания кожи *in vitro* при воздействии на неё водного раствора глицерина и измерения скорости движения эритроцитов в капиллярах кожи человека *in vivo* при оптическом просветлении с помощью растворов глицерина, диметилсульфоксида (ДМСО) и их смеси.

Цель данной работы состоит в определении влияния перечисленных растворов на функционирование капилляров в коже.

Материалы и методы

Эксперименты выполнялись на четырех образцах кожи белой лабораторной крысы. Перед началом экспериментов волосяной покров с поверхности образцов и подкожный жировой слой тщательно удалялись. Кожа разрезалась на образцы площадью около $1 \times 1.5 \text{ см}^2$. Толщина образцов биоткани измерялась микрометром, образцы помещались между двумя предметными стёклами, и измерения выполнялись в нескольких точках образца. Полученные значения усреднялись. Среднее значение толщины исследуемых образцов до воздействия глицерина составило $0.57 \pm 0.25 \text{ мм}$, после проведения спектральных измерений – $0.58 \pm 0.3 \text{ мм}$. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Измерение спектров коллимированного пропускания проводилось на многоканальном спектрометре USB4000 (Ocean Optics, США) в спектральном диапазоне 400–1000 нм. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Источником излучения служила галогенная лампа HL-2000 (Ocean Optics, США).



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров коллимированного пропускания:

1 – световод, подводящий излучение к образцу биоткани; 2 – кювета; 3 – рамка для закрепления образца кожи; 4 – образец кожи; 5 – иммерсионная жидкость; 6 – световод, собирающий излучение, прошедшее через образец

Для измерения коллимированного пропускания образцы кожи закреплялись на рамке с отверстием $7 \times 7 \text{ мм}^2$ и помещались в кювету между двумя волоконно-оптическими кабелями (P400-1-UV-VIS, Ocean Optics, США) с внутренним диаметром 400 мкм. Одно волокно служило для доставки излучения к образцу, а другое – для сбора прямо прошедшего излучения. Для обеспечения коллимированности пучка на торцах волокон с помощью стандартных разъемов SMA-905 закреплялись коллиматоры 74-ACR (Ocean Optics, США).

В качестве сигнала сравнения использовался сигнал от кюветы объемом 5 мл, заполненной исследуемым просветляющим агентом (ПА). Затем на рамке закреплялся образец кожи, и рамка помещалась в кювету. Взаимодействие препарата с образцом кожи осуществлялось в основном через дерму. Запись спектров проводилась каждые 1–5 минут в течение 1–2 часов.

Исследования поведения кровотока проводились на капиллярах ногтевого ложа безымянного пальца правой руки. Перед началом измерений эпидермис повреждался с помощью абразивного вещества.

В качестве иммерсионных агентов использовались раствор глицерина с ДМСО (в пропорции 8:2) и водный раствор ДМСО (в пропорции 8:2). Показатели преломления применяемых растворов были измерены с помощью рефрактометра Аббе на длине волны 589 нм и составляли 1.474 и 1.372, соответственно.

В ходе экспериментов с помощью цифровой камеры с микроскопа регистрировались видеофайлы, отображающие микрогемодинамику до и после нанесения агента. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

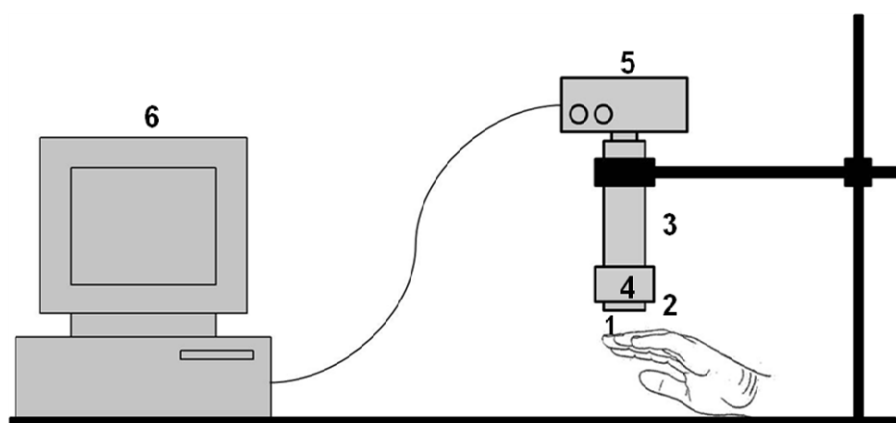


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для изучения микроциркуляции крови:
 1 – объект исследования, 2 – 8-элементный светодиодный осветитель ($\lambda=500\text{-}535$ нм),
 3 – тубус микроскопический, 4 – микрообъектив $10\times$,
 5 – КМОП – камера Basler A602f, 6 – ПК

Управление камерой в процессе ее настройки и последующей регистрации видеоданных осуществлялось с помощью специализированной программы, разработанной в среде программирования LabView; видеоданные сохранялись на жесткий диск для последующего анализа в формате AVI без сжатия, что обеспечивало постоянство межкадрового интервала при последующем разбиении видеоданных на последовательности изображений динамических спеклов. Регистрация данных осуществлялась с кадровой частотой 40 Гц в режиме неполного кадра (subframe mode) с размерами «окна» 5 пикселей и временем экспозиции кадра 20 мс. Параметры камеры (усиление, яркость) в зависимости от оптических характеристик анализируемой биоткани автоматически выбирались таким образом, чтобы обеспечить максимальный разброс значений яркости пикселей по анализируемому участку при отсутствии насыщения отдельных элементов изображения (максимальная яркость пикселей в пределах анализируемого участка не превышала 200 единиц). Измерения проводились в течение часа с интервалом между записью файлов в 5 минут [5].

Расчёт скорости эритроцитов в капиллярах ногтевого ложа проводился с помощью специально разработанного программного обеспечения на базе National Instrument LabView 8.5.

Результаты и их обсуждение

В процессе оптического просветления кожи коэффициент коллимированного пропускания образца монотонно возрастает во всем исследуемом диапазоне длин волн (рис. 3а). На рис. 3б хорошо видно, что в течение часа коэффициент коллимированного пропускания увеличивается в 8–13 раз в зависимости от длины волны.

В дальнейшем, вплоть до окончания измерений, уровень сигнала сохраняется.

Для определения влияния осмотического агента на микроциркуляцию крови в коже проводилось сравнение средней скорости движения эритроцитов до и после применения препарата. На рис. 4 представлены изображения участка ногтевого ложа с капиллярами до а и после б нанесения ПА (раствор глицерина). Снимки сделаны с промежутком в 5 мин.

Толщина рогового слоя эпидермиса на исследуемом участке ногтевого ложа добровольца составляла 0.19 ± 0.12 мм. ДМСО использовался как для увеличения трансдермального переноса ПА (раствор глицерина), так и в качестве самостоятельного ПА.

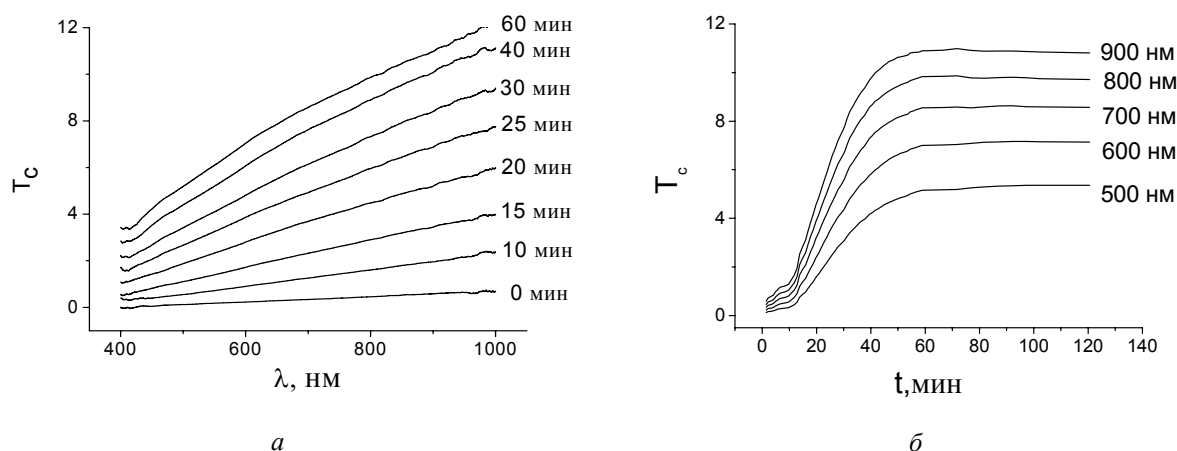


Рис.3. Спектральные и временные зависимости коэффициента коллимированного пропускания образца кожи *in vitro* под действием раствора глицерина: *а*– спектры коэффициента коллимированного пропускания образцов, измеренные в различные моменты времени, при воздействии на образец раствора глицерина; *б*– кинетика изменения коэффициента коллимированного пропускания образцов под действием раствора глицерина на нескольких длинах волн

На рис. 5 представлена динамика скорости эритроцитов в капиллярах ногтевого ложа под действием раствора глицерина, раствора глицерина с ДМСО и водного раствора ДМСО; точками обозначены экспериментальные значения, непрерывной кривой – результат аппроксимации.

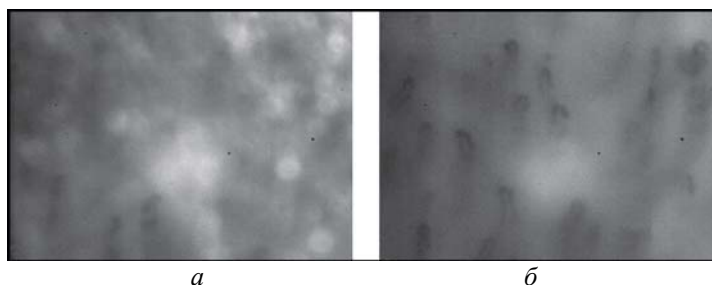


Рис.4. Изображения участка ногтевого ложа с капиллярами: *а*– до нанесения просветляющего агента; *б*–после нанесения просветляющего агента (раствор глицерина)

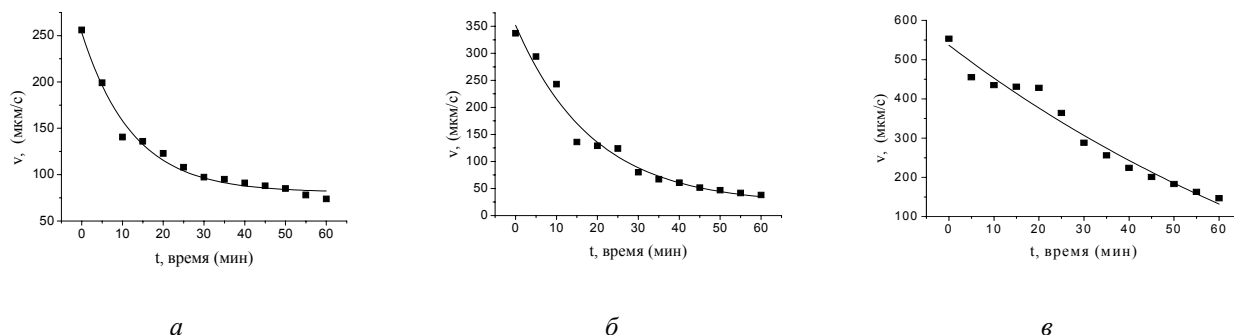


Рис.5. Динамика изменения скорости движения эритроцитов в капиллярах кожи при применении: *а*–раствора глицерина, *б*–раствора глицерина с ДМСО, *в*–водного раствора ДМСО; точками обозначены экспериментальные значения, непрерывной кривой – результат аппроксимации

Хорошо видно, что под действием иммерсионных агентов скорость снижается в среднем в 6 раз. Средняя начальная скорость эритроцитов составляет 380 мкм/с, максимальное снижение скорости эритроцитов (более 7 раз) наблюдается при воздействии ДМСО.

Аппроксимация экспериментальных данных позволяет оценить характеристическое время изменения скорости эритроцитов, которое соответствует снижению скорости эритроцитов в e раз, данные представлены в таблице.

Из таблицы следует, что минимальное значение характеристического времени наблюдается при воздействии раствора глицерина, а максимальное – при воздействии водного раствора ДМСО.

Характеристическое время снижения скорости эритроцитов под действием различных иммерсионных агентов

Вещество	t - характеристическое время, мин
Раствор глицерина	12.4 ± 1.2
Глицерин + ДМСО	18.8 ± 2.7
Водный раствор ДМСО	109.8 ± 85.6

В литературе представлены результаты исследований влияния глицерина на функционирование микрососудов [6–9]. Местное нанесение 75%-раствора глицерина на брыжеечные сосуды крысы *in vivo* в течение первых 1–3 секунд приводило к замедлению кровотока во всех микрососудах (артериолах, венах и капиллярах). После 20–25 секунд возникал застой, и происходило расширение сосудов в среднем на 30%. В то же время можно было визуализировать красное гомогенное содержимое в полостях большинства сосудов. Этот факт наиболее правдоподобно доказывал наличие внутрисосудистого гемолиза. Изображения микрососудов имели высокую степень контраста и яркую окраску. К концу первой минуты увеличение диаметров продолжалось: их различие по сравнению с контрольными данными составляло уже 40%. В период со второй до шестой минуты застой сохранялся во всех микрососудах и диаметры сосудов слегка уменьшались. Но постепенно яркие красные изображения становились бледнее и прозрачнее. К шестой минуте изображения стенок сосудов пропадали. Нужно заметить, что такие изменения микроциркуляции происходили строго локально в пределах области инъекции глицерина. На небольшом расстоянии (400–500 мкм) от этой области регистрировалось лишь незначительное замедление кровотока [6].

Исследование кинетики оптического просветления кожи крысы *in vivo* после интрадермальной инъекции 84.4% раствора глицерина показало изменение положения максимума поглощения гемоглобина в полосе Сорэ с 420 на 428 нм, снижение поглощения на длинах волн 547 и 577 нм и появление максимума поглощения на длине волны 555 нм, что соответствует переходу гемоглобина из оксигенированной формы в деоксигенированную [7]. Этот процесс может быть вызван стазом микрососудов и капилляров дермы под действием глицерина.

Долговременные эффекты, которые оказывает глицерин на кровеносные сосуды, на примере хориоаллантоисной оболочки цыпленка исследовались в работе [8]. Результаты показали, что после нанесения глицерина скорость кровотока восстанавливалась в течение двух дней. В работе [9] отмечается, что эффекты, оказываемые глицерином на кровеносные сосуды, становились обратимыми после нанесения на тот же участок физиологического раствора (0.9% раствор NaCl). В этом случае скорость кровотока в артериолах и венах кожи полностью восстанавливала свое значение.

Заключение

Результаты исследований показали, что использование водного раствора глицерина в качестве просветляющего агента позволяет достаточно эффективно управлять оптическими свойствами кожи. Происходит увеличение коэффициента коллимированного пропускания образцов кожи в 8–13 раз в зависимости от длины волны, что будет способствовать увеличению глубины проникновения оптического излучения в биоткань. Применение раствора глицерина с ДМСО и водного раствора ДМСО вызывает заметное просветление биоткани и снижение средней скорости кровотока в среднем в 6 раз. Такое поведение микрогемодинамики можно объяснить стазом сосудов, происходящим в результате действия иммерсионных агентов.

Представленные результаты могут оказаться полезными для многих методов лазерной терапии и оптической диагностики заболеваний кожи и локализации подкожных новообразований, в которых используются просветляющие агенты.

Исследование проведено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0879), целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект №2.1.1/11225) и седьмой рамочной программы Комиссии Европейского Союза PHOTONICS4LIFE (грант № 224014 Network of Excellence for Biophotonics).

Список литературы

1. Башкатов А. Н., Генина Э. А., Синичкин Ю. П. и др. // Биофизика. 2003. Т. 48, № 2. С. 309–313.
2. Генина Э. А., Башкатов А. Н., Кочубей В. И. и др. // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98, № 3. С. 515–521.
3. Genina E. A., Bashkatov A. N., Korobko A. A. et al. // J. Biomed. Opt. 2008. Vol.13, № 2. P. 021102.
4. Genina E. A., Bashkatov A. N., Tuchin V. V. Optical clearing of cranial bone, Advanced Optical Technologies, 2008. 267867.
5. Виленский М. А., Агафонов Д. Н., Зимняков Д. А. и др. // Квантовая электроника. 2011. Т. 41, № 4. С. 324–328.
6. Galanzha E. I., Tuchin V. V., Solovieva A. V. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36, № 14. P. 1739–1746.
7. Генина Э. А., Башкатов А. Н., Синичкин Ю. П. и др. // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109, № 2. С. 1312–1319.
8. Zhu D., Zhang J., Cui H. et al. // J. Biomed. Opt. 2008. Vol.13, № 2. P. 021106.
9. Vargas G., Readinger A., Dozier S. S., Welch A. J. // Photochem. Photobiol. 2003. Vol.77, № 5. P. 541–549.

Сравнительный анализ эффективности применения методов фотодинамической терапии и магнитной гипертермии в онкологии

Б. А. Медведев, А. А. Игнатьев, Г. Н. Маслякова, Т. В. Бочкарева

Фотодинамическая терапия – известный способ клинической и экспериментальной терапии онкологических заболеваний, обладающий, однако, рядом ограничений. Магнитная гипертермия – новый многообещающий метод борьбы с раком, находящийся пока на стадии исследований. В данной работе приведён сравнительный анализ эффективности возможного применения обоих способов в клинической практике.

Введение

Как не парадоксально, улучшение уровня жизни человека в развитых странах, по мнению ученых, привело к росту числа онкологических заболеваний. Последние исследования, проведенные Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ), показали, что практически каждый человек теперь может дожить «до своего рака». В свете этого разработка новых методов терапии онкологических заболеваний как никогда актуальна.

В данной работе приведён сравнительный анализ интенсивно развивающихся направлений в онкологии: фотодинамической терапии (ФДТ) и магнитной гипертермии, проведенный на основе библиографического поиска за 2008–2011 г.

Проведение сеанса ФДТ осуществляется по следующей схеме: фотосенсибилизатор, доставленный в опухолевый очаг, при облучении последнего лазерным светом с длиной волны, совпадающей с полосой поглощения агента, инициализирует переход кислорода, содержащегося в клетках, из состояния O_2 в возбуждённое состояние O_2^* . Атомарный кислород в синглетном состоянии активнее окисляет опухолевые клетки. Подбором доз фотосенсибилизатора и мощности излучения достигается оптимальный терапевтический эффект.

При проведении магнитной гипертермии в опухоль доставляется магнитная жидкость (коллоидный раствор наночастиц). После накопления суперпарамагнитных наночастиц в поражённой области на неё оказывается воздействие внешним магнитным полем, под действием которого магнитные наночастицы в растворе размагничиваются. При этом в виде тепла выделяется количество энергии, соизмеримое с количеством энергии, затраченным на намагничивание материала. Этого количества теплоты должно хватать на нагрев опухолевых клеток до 43 – 45°C. Используемые наночастицы ($Fe(C)$, Fe_2O_3 , $CoFe_2O_4$, $(La,Sr)MnO_3$ и др.) относятся к магнитомягким материалам (имеют низкую температуру Кюри – T_k и коэрцитивную силу – H_c).

1. Сравнительный анализ фотодинамической терапии и магнитной гипертермии

Техника ФДТ [1–20] уже успела зарекомендовать себя в качестве эффективного способа терапии некоторых форм онкологических заболеваний, таких как базальноклеточный рак кожи,

немелкоклеточный рак лёгких, онкологические поражения слизистых оболочек, а также в случаях предраковых форм заболеваний пищеварительной системы.

Метод имеет ряд важных преимуществ, к которым относятся малоинвазивность, возможность применения к неоперабельным опухолям, практически полное отсутствие побочных эффектов у большинства пациентов, а также низкая стоимость по сравнению с консервативными способами лечения. Одним из ограничений области применения классической ФДТ является малая глубина проникновения используемого лазерного излучения в биоткани — от нескольких миллиметров до сантиметра. Интраоперационная [6] и интерстициальная [5,10] дочерние формы ФДТ полностью не снимают указанного ограничения. Также нерешённой остаётся проблема применения ФДТ к химиорезистентным опухолям.

Вследствие невозможности использования ФДТ в качестве основного метода лечения большинства глубокозалегающих и солидных новообразований и малой эффективности метода общей гипертермии, в последние годы на первый план выходят исследования в области магнитной гипертермии [21–48]. Этот метод может применяться к опухолям любой конфигурации и глубины залегания, позволяет более эффективно бороться с мелкими метастазами. Кроме высокой селективности и малоинвазивности, в случае применения магнитной гипертермии открывается возможность контролируемого гомогенного нагрева опухоли, что крайне важно для полного её уничтожения. Однако метод ещё не прошёл стадию клинических исследований и не может применяться для непосредственного лечения.

Сегодня развитие обоих методов идёт параллельно и заключается в основном в разработке и поиске оптимально подходящих материалов и совершенствовании технической базы.

В последние годы возрос интерес к наноструктурированным фотосенсибилизаторам для проведения ФДТ. Главным образом это связано с возможностью селективного накопления препарата в тканях опухоли и увеличения коэффициента торможения роста опухоли (ТРО) по сравнению с классическими фотосенсибилизаторами.

Наибольший интерес вызывают исследования, проведённые ГНЦ «НИОПИК» [1], в ходе которых была разработана, изучена и апробирована наноструктурированная форма окта-4,5-децилтио-окта-3,6-хлорфталоцианина. При ФДТ с использованием данной формы препарата было достигнуто значительное (более 83%) торможение роста карциномы Эрлиха, индекс торможения роста опухоли в случае меланомы составил 96%. Также в результате проведения экспериментов была показана высокая селективность накопления наноструктурированной формы сенсибилизатора в опухоли.

В табл. 1 приведён краткий перечень фотосенсибилизаторов, проходящих стадию клинических исследований, и фотосенсибилизаторов, применяемых для лечения с 2005 года (Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, ФГУ «НИИ урологии», НИИ онкологии им. профессора Н.Н.Петрова, МРНЦ «Обнинский онкологический центр» и др.).

Таблица 1. Список фотосенсибилизаторов

Название	Длина волны пика/полосы максимального поглощения, нм
Аласенс	639
Фотосенс	675
Фталосенс	630-670
Тиосенс	717+/-4
Фотолон	660-670
Фотодитазин	630 – 700
(DecS)8C18PcZ - окта-4,5-децилтио-окта-3,6-хлорфталоцианин	732
Биосовместимые нанокompозиты 3d-металлов в углеродной оболочке	700 – 1200

За последние двадцать лет список фотосенсибилизаторов, применяемых в клиниках, значительно расширился, что привело к трудностям со стороны технического обеспечения. Дело в том, что для различных классов фотосенсибилизаторов характерны разные значения пиков поглощения (варьируется от 630 до 1200 нм). Если в клинике для проведения ФДТ используется несколько различных агентов, то для каждого из них ранее было необходимо использовать отдельную лазерную установку с максимумом излучения, соответствующим максимуму поглощения препарата. Сегодня эта проблема может быть

решена при помощи разработанного отечественными учёными лазерного медицинского комплекса с плавной перестройкой частоты [2]. Данный комплекс способен генерировать излучение в диапазоне от 630 до 700 нм, а также имеет возможность излучения на длинах волн 510,6 и 578,2 нм. Это позволяет применять его со всеми наиболее востребованными видами фотосенсибилизаторов, что значительно облегчает проведение терапии и существенно снижает её стоимость.

Также ведутся разработки, направленные на повышение эффективности доставки лазерного излучения к пораженной области. Для этой цели были созданы и апробированы новые волоконно-оптические диффузные облучатели биотканей [14]. Исследования показали, что благодаря своим физическим свойствам данные облучатели не только повышают эффективность доставки света, но и облегчают проведение ФДТ опухолей лёгкого и ЖКТ, снижая при этом уровень механического повреждения тканей пациента при введении зонда.

В разработке метода магнитной гипертермии важным аспектом является поиск оптимально подходящего состава магнитной жидкости. Материалы для проведения данного вида терапии должны отвечать следующим условиям: иметь достаточно низкую (в пределах 45–50°C) температуру Кюри и коэрцитивную силу. Исследования показали, что наиболее приемлемыми для этой цели являются наночастицы оксидов железа, ферритов (T_k до 80–85 °C) [22,27,40] и нанодисперсные манганиты лантана и стронция — $(La,Sr)MnO_3$ (T_k до 50–55°C) [24,26,35]. Значительного снижения температуры Кюри в последнем случае удалось добиться путём замещения нескольких атомов магнитного марганца атомами немагнитного лантана или стронция. Также ведутся исследования возможности применения других соединений, включая иммунолипосомальные формы.

Разработка метода магнитной гипертермии в большинстве случаев находится на стадии доклинических тестов.

1.1. Исследования *in vitro*

Исследования *in vitro* метода магнитной гипертермии начались в конце 1990-х годов. Первые эксперименты, проведённые группой Шинкай [21], показали, что при воздействии на клетки карциномы, с введённым к ним раствором ПЭГилированных наночастиц железа, переменного магнитного поля ($f=100\text{kHz}$; $H=15\text{kA/m}$), температура клеток достигала 45°C, вследствие чего происходила их массовая гибель (более 80%). Дальнейшие тесты показали наличие зависимости процента выживших клеток от концентрации магнитной жидкости и времени воздействия магнитного поля.

Сравнительный анализ, проведённый группой Г. Родригеса [25] (Университет Пуэрто-Рико) в 2010 году, представляет особый интерес. Ниже приведена диаграмма, иллюстрирующая результаты исследований (рис. 1).

Эксперименты проводились на двух разных культурах опухолевых клеток – Сасо-2 – карцинома Эрлиха, MCF-7 – раковые клетки молочной железы. Видно, что жизнеспособность зависит от времени воздействия и экспозиции. Также было выявлено небольшое различие в процентном соотношении лизированных и живых клеток для различных культур. Это наводит на мысль о специфичности воздействия того или иного вида магнитных жидкостей на различные культуры опухолевых клеток.

1.2. Исследования *in vivo*

В качестве примера исследований *in vivo* ниже приведены результаты нескольких групп исследователей [21] за последние годы. В качестве объекта испытаний использовались линейные животные. Опухоль прививалась в область мозга. Как и ожидалось, наибольший эффект торможения роста опухоли достигался в группе животных, у которых помимо магнитной гипертермии применялась сочетанная генная терапия [49].

1.3. Клинические исследования

Первые клинические испытания были проведены в середине 2000-х гг., группой Майера-Хауффа [48]. Тесты проводились на 66 пациентах от 18 до 75 лет со средней степенью и тяжелой формой глиобластомы (линейные размеры: 5 – 7см, коэффициент по шкале Карнофски – 69 и более). В ходе эксперимента положительная динамика с прогнозом полного излечения наблюдалась у 59 пациентов. В качестве магнитной жидкости использовались растворы наночастиц железа и его соединений в конечной концентрации $n=0.28$ моль/л, параметры переменного магнитного поля – $f=100\text{kHz}$, $H=2 – 15\text{kA/m}$. Температура в опухолевом узле достигала 45°C. Применялась сочетанная радиотерапия общей дозой 30 Gy или 5×2 Gy еженедельно. Исследования проводились на протяжении 2 лет после проведения терапии.

Мировым монополистом в области клинических исследований на сегодняшний день является немецкая корпорация MagForce [36]. На её базе были полностью проведены доклинические исследования применения магнитной гипертермии ко всем наиболее распространённым видам

опухолей, а также первые две стадии клинических исследований терапии глиобластомы. В ближайший год данный метод лечения будут применять в клиниках Германии для проведения двух завершающих стадий клинических испытаний.

1.4. Техническая база

Что касается технического оснащения, то здесь остаётся много нерешенных проблем. Для доклинических и клинических исследований в большинстве случаев применяется аппарат МРТ вследствие практически полного отсутствия разработанной специализированной базы.

Актуальной задачей является создание магнитного аппликатора, который смог бы удерживать магнитные наночастицы на оптимальном расстоянии внутри пораженной области. Объектом удержания являются монокристаллические ферромагнитные наночастицы (НЧ). Величина магнитной силы, действующей на НЧ, определяется градиентом магнитного поля, создаваемого прибором. При движении наночастиц по кровотоку на них действует магнитная сила, пропорциональная значению данного градиента. Под действием этой силы монокристаллические наночастицы удерживаются во внутреннем органе путём прижатия к стенкам сосудов. Чем глубже расположен орган-мишень, тем больший градиент магнитной индукции необходимо создать.

В 2008 г. группой ученых Института прикладных проблем физики и биофизики НАНУ[45] были проведены исследования по разработке и созданию эффективного аппликатора путём суперпозиции нескольких источников магнитного поля. Была построена модель для выбора параметров удержания. Согласно модели, время пребывания наночастицы в сосуде изменяется в зависимости от угла между вектором магнитной силы и осью сосуда – α , поскольку к средней скорости U движения вдоль оси сосуда прибавится проекция переносной скорости на это направление. Авторами была получена формула расчета переносной скорости:

$$V_r \approx U d/L(1/L \sin(1-\lambda)\pi/2),$$

где U – средняя скорость потока крови в сосуде, d – диаметр сосуда, L – длина сосуда, $\lambda = (\alpha - \alpha_1)/\pi$.

Также были построены две модели магнитной системы аппликатора. Первая состоит из двух дисковых постоянных магнитов из материала SmCo₅, закреплённых между собой аксиально, намагниченных в одном направлении и снаряжёнными ферромагнитным стаканом, диаметр которого превышал диаметр дисков, и ферромагнитной шайбой, равного с дисками диаметра.

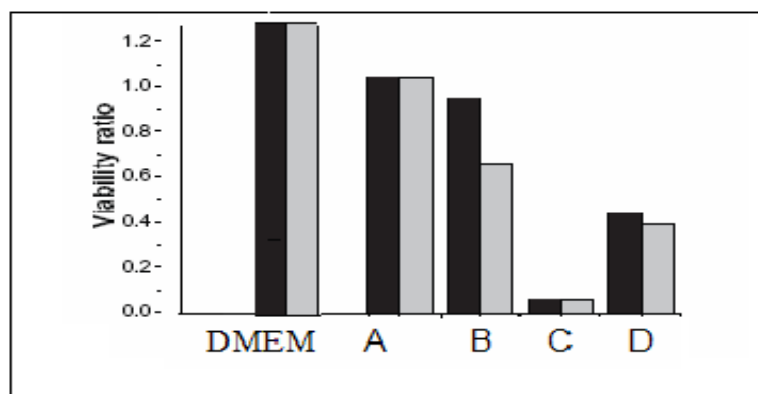


Рис.1. Сравнительная диаграмма жизнеспособности: ■ - CaCo-2; ▒ -MCF-7.

Время воздействия магнитной гипертермии: A,B,C – 2 часа, D – 1 час.

Экспозиция: A – 2 часа, B – 24 часа, C – 48 и D – 49 часов. DMEM – контрольная группа

Вторая модель представляет собой систему из двух дисковых магнитов из того же материала, намагниченных в одном направлении, дополненную со стороны, противоположной рабочей, четырьмя шайбами из материала NdFeB, намагниченного в том же направлении. Исследования показали, что наибольшую эффективность в применении имеет вторая модель. С помощью неё были получены линии равных градиентов $grad B=1,3$ Тл/м и $grad B=3,3$ Тл/м на расстоянии от рабочей поверхности 50мм и 30мм соответственно.

1.5. Сочетанное действие

Одним из интересных аспектов исследований является применение сочетанного действия фотодинамической терапии и магнитной гипертермии. Для этой цели в [23] был разработан индуктор

высокочастотных колебаний для гипертермии и магнитосенсибилизации опухолей магнитными жидкостями. Ниже представлены диаграммы, иллюстрирующие результаты экспериментов, проведённых с помощью аппарата на клетках карциномы Эрлиха. Магнитотермосенсибилизация проводилась в переменном магнитном поле с частотой $f=0.88$ МГц и напряженностью $H=7.2$ кА/м с фотосенсибилизатором «Фотогем», инкапсулированным в декстранферрит (рис. 2, 3).

Таблица 2. Исследования in vivo

Группы исследователей	животные	Возраст (недели)	Fe ₂ O ₄ удельная концентрация	Продолжительность воздействия переменного МП, мин.	Экспозиция, ч	Максимальная температура, °С	Время со старта эксперимента, дни	Сочетанная терапия	Количество лизированных клеток, %
Йенаси и др.	Крысы ФишераF-344	7-8	3мг/150мл	60	24	45			35
Йенаси и др.	Крысы ФишераF-344	6-7	3мг/400мл	30	24	45	11		87.5
Шинкаи и др.	KSN-nu/nu мыши	6-7	3мг/400мл	30	24	44	11		80
	Крысы ФишераF-344					43	21	~83	
Ли и др.	Крысы ФишераF-344	4	0.5мг/100мл	30	24	45			~83
Ито и др.	Крысы ФишераF-344	6	3мг/400мл	30	24	45		TNF- α	63
Джордан и др.	Крысы ФишераF-344	4	1.8 моль/л	40		39, 43-47	4		~52
Онно и др.		4	3мг/150мл	30	24	44	8	Генная терапия	~70

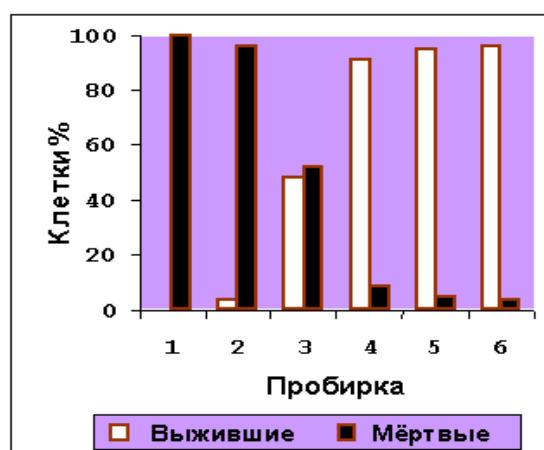


Рис. 2. Выживаемость клеток карциномы Эрлиха. В пробирках 4–6 температура достигала 37 – 41°C; в пробирке 2–3: 42 – 43°C; в пробирке 1– 44°C

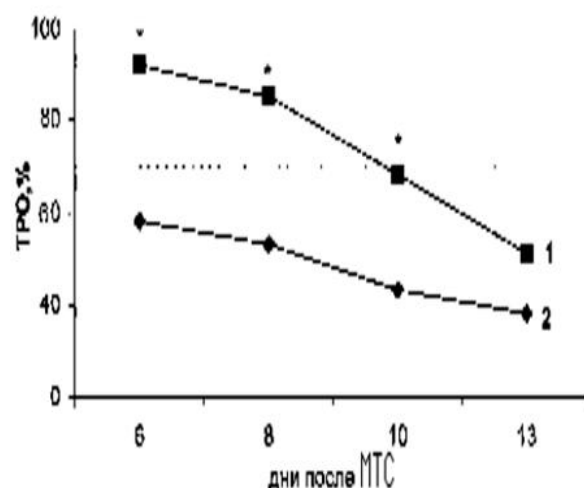


Рис. 3. Зависимость коэффициента торможения роста опухоли от экспозиции для концентрации «Фотогема»: 0.1 мг/л – нижняя кривая; 0.3 мг/л – верхняя. МТС – магнитотермосенсибилизация

При исследовании были получены следующие результаты:

- *in vitro* была подтверждена эффективность предложенного метода – магнитотермосенсибилизация клеток карциномы Эрлиха наступала при конечной концентрации «Фотогема», равной $n=0.3$ мг/л и достижении температуры 44°C.
- Было выявлено, что максимальное значение коэффициента ТРО достигалось на 5 – 7 сутки после проведения процедуры.
- Для окончательного подтверждения возможности применения предложенного способа для лечения живых организмов необходимо более развёрнутое исследование *in vivo*.

Заключение

В ходе проведённого анализа было установлено, что методы фотодинамической терапии и магнитной гипертермии во многом имеют схожие черты, которые способны сделать их использование более предпочтительным и эффективным, по сравнению с консервативными способами лечения. Каждый из них по отдельности имеет свои преимущества. Однако область применения магнитной гипертермии гораздо шире, чем у фотодинамической терапии и её разновидностей. С другой стороны, ФДТ является применяемым на практике средством лечения целого ряда заболеваний, в то время как магнитная гипертермия остаётся на стадии испытаний и в ближайшее время не может быть использована в клиниках.

Был выявлен ряд нерешенных вопросов и требующих обоснования. Так, у ФДТ остаётся нерешенной задача о селективной доставке фотосенсибилизаторов непосредственно в орган-мишень и, как следствие, снижения цитотоксического воздействия на здоровые ткани. Магнитная гипертермия обеспечивает селективность, но оставляет нерешённой проблему накопления, распределения и удержания наночастиц в поражённой области. Требуется дальнейший поиск новых материалов, способных повысить эффективность обоих методов, при этом сведя к минимуму финансовые и энергетические затраты. Необходимо проведение исследований, направленных на выявление специфических побочных эффектов и возможность применения данных видов терапии у пациентов с тяжёлыми патологиями.

Было показано, что вышеобозначенные виды терапии могут быть использованы как самостоятельно, так и совместно с другими, в том числе консервативными методами лечения. В частности, возможно сочетанное применение магнитной гипертермии и фотодинамической терапии. Результаты *in vitro* исследований позволяют предположить, что именно такой способ терапии принесёт наибольшую пользу в борьбе с онкологическими заболеваниями.

Список литературы

1. Меерович Г.А. и др. Новые эффективные наноструктурированные ИК- фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии новообразований// Сборник тезисов 2-го международного форума по нанотехнологиям РОСНАНО 2009. URL: <http://www.rusnor.org/nanoworld/pro/6631.htm> (дата обращения 1.09.11).
2. Солдатов А. Н., Гейниц А. В. и др. //Сиб. онкологический журнал. 2009. Т.28, № 1. С.51–55.
3. Liyong Yang , Yanchun Wei , Da Xing et al. // Lasers in Surgery and Medicine. 2010. Vol.42, № 7. P.671–679.
4. Kammerer R. et al.. Induction of Immune Mediators in Glioma and Prostate Cancer Cells by Non-Lethal Photodynamic Therapy. // URL: <http://elitestv.com/pub/2011/07/induction-of-immune-mediators-in-glioma-and-prostate-cancer-cells-by-non-lethal-photodynamic-therapy> (дата обращения 1.09.11).
5. Johansson A., Kreth F.-W. // IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics. 2010. Vol.16, № 4. P.841–853.
6. Амидонов С. А. // Вестник РУДН. Сер. Мед. 2010. № 3. С. 176–180.
7. Жуков Б. Н. и др. // СТМ. 2010. № 1. С. 71–73.
8. Сиротина М.А. и др. // СТМ. 2010. № 1. С.6–11.
9. Евтушенко В. А. и др. // Сиб. онкологический журнал. 2010. №1. Прил.1. С.41.
10. Johansson A. et al. //IEEE J. Selec. Top. Quantum. Electron. 2010. Vol.16, № 4. P. 841–853.
11. Regensburger J. et al. // J. Biophoton. 2010. Vol.3. № 5. P. 319–327.
12. Куржупов М. И. и др. // Рос. онкол. журн. 2010. № 4. С. 45–48.
13. Zhou Lin, Ning Yu-Wei et al. // J. Mater. Sci. Med.. 2010. Vol.21, № 7. P. 2095–2101.
14. Волков В. В. и др. //Квантовая электроника. 2010. Т.40, № 8. С. 746–750.
15. Villanueva A., Stockeert J. C. et al. // Photochem. and Photobiol. Sci. 2010. Vol.9, № 3. P. 295–297.
16. Кудинова Н. В., Березов Т. Т. // Рос. биотерапевт. журн. 2009. Т.9, № 1. С. 69–76.
17. Медведев Б. А., Янина И. Ю., Волкова Е. К. и др. Проблемы оптической физики и биофотоники / под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. Саратов: Новый ветер, 2009. С. 199 – 205.

18. Khlebtsov N., Bogatyrev V., Dykman L. et al. Gold nanorods: optical properties and biomedical application. URL: <http://optics.sgu.ru/SFM/2006/report/259> (дата обращения 1.09.11).
19. Терентюк Г. С., Максимова И. Л., Жандарова Л. Ф и др. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. 2007. № 5. С.139-141.
20. Акчурин Г. Г., Ревзина Е. М., Рябухо В. П. и др. // Рос. биотерапевт. журн. 2008. Т.7, № 1. С.30.
21. Silva A. C., Oliveira T. R. et al. // Int. J. of Nanomed. 2011. Vol.6. P. 591–603.
22. Решетов И. В., Сухарев С. С. Перспективы применения наноматериалов в локальной гипертермии опухолей. // Сборник тезисов 2-го международного форума по нанотехнологиям РОСНАНО 2009. URL: <http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Cast.aspx/Show/23055> (дата обращения 1.09.11).
23. Байбрутский Ф.С. и др. Индуктор высокочастотных колебаний для гипертермии и магнитосенсибилизации опухолей магнитными жидкостями URL: <http://magneticliquid.narod.ru/medicine/014.htm> (дата обращения 1.09.11).
24. Солопан С. А. и др. Нанофункциональные материалы на основе модифицированных манганитов лантана – стронция для гипертермии онкологических заболеваний.// Сб. тезисов конф. по нанотехнологиям. Наноструктурные материалы – 2010. М., 2010. С.657.
25. Rodrigez-Luccioni H. L., Latorre-Esteves M. et al. // Inter. J. of Nanomed. 2011. Vol.6. P. 373–380.
26. Осинский С. П., Белоус А. Г. Наногипертермия в онкологии: результаты и проблемы.// Сб. тезисов конф. по нанотехнологиям. Наноструктурные материалы – 2010, М., 2010. С.654.
27. Latorre M., Renaldi C. // PRHSJ. 2009. Vol.28, № 3. P. 227 – 238.
28. Gaoua N., Racinais S. // Int. J. of Hyperterm. 2011. Vol.27, № 1. P. 1–9.
29. Ryan P., Turner B., Hamilton B. // Int. J. of Hyperterm. 2010. Vol. 26, № 5. P. 415–433.
30. Zablotskii V., Lunov O., Gómez-Polo C. // J. of Nanosci. And Nanotechnol. 2010. Vol. 10, № 2. P.690–695.
31. Lüdemann L., Wlodarczyk W. // Inter. J. of Hyperterm. 2010. Vol. 26, № 3. P. 273–282.
32. Vaure P. W., Kelleher D. K. // Inter. J. of Hyperterm. 2010. Vol. 26, № 3. P.211–223.
33. Международный патент PCT WO/2006/135270. Способ проведения магнитной терапии злокачественных новообразований: от 21.12.06.
34. Monlar R. et al. // Analele Științifice ale Universității «Al. I. CUZA» LAȘI». 2007. Vol.3. P.28–33.
35. Корčанскы Р. et al. // Acta Electrotechnica et Informatica. 2010. Vol.10, № 3. P. 10–13.
36. _MagForce Nanotechnologies AG. URL : <http://www.magforce.de/englisc/products/nano-cancer-therapy.html>. Accessed Novevber 15, 2009.
37. Никифоров В. Н. Терадиагностика – гипертермия при контроле доставки лекарств и локальной температуры // Сборник тезисов 3-го международного форума по нанотехнологиям РОСНАНО 2008. URL: <http://rusnanotech08.rusnanoforum.ru/.../Print/19302/> (дата обращения 1.09.11).
38. Арруэбо М. и др. Магнитные наночастицы: доставка URL: <http://www.nanotoday.com> (дата обращения 1.09.11).
39. Брусилковский Л. И. и др. Экспериментальная установка для исследования гипертермии костных метастазов с применением перемангничивающихся наночастиц // Сборник тезисов 2-го международного форума по нанотехнологиям РОСНАНО 2009. URL: <http://magneticliquid.narod.ru/medicine/016.htm>.
40. Веверка М., Веверка П. и др. // J. Magn. And Magn. Mater. 2010. Vol.332, № 16. P.2386–2389.
41. Wang Xufei et al. // IEEE Trans. Magn. 2010. Vol.46, № 4. P. 1043–1051.
42. Pavel M., Stancu A. // IEEE Trans. Magn. 2009. Vol.45, № 11. P. 5251–5254.
43. Palasio F. et al. Magnetic bioferrofluids with tailored properties for biomedical applications // Сб. тезисов докл. конф. NanoBio – Europe2008. Paris, 2008. P.67–73.
44. Gazeau F. et al. Internalisation of magnetic nanoparticles inside living cells for biomedical strategies URL: www.cnanoidf.org (дата обращения 1.09.11).
45. Дудченко А. К., Алексейцев Ю. А. и др. // Альманах клинической медицины. 2008 . № 17-2. С.329 – 332.
46. Добрецов К. Г., Столяр С. В. и др. // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2009. Т.147, №6. С. 693 – 695.
47. Jordan A. et al. // Inter. J. Hyperthermia. 2008. Vol.24, № 6. P.457–474.
48. Van Landeghem FKH, Maler-Hauff K., Jordan A. et al. // Biomaterials. 2009. № 30. P.52–57.
49. Zi-Yu Wang, Li Wang, Jia Zhang, et al. // Intern. J. of Nanomed. 2011. № 6. P.871–875.

ВОЛНОВАЯ ОПТИКА

Особенности реализации метода цифровой лазерной спекл-фотографии

Н. Ю. Мысина, Л. А. Максимова, В. П. Рябухо

Рассматривается возможность повышения точности измерительной информации о микросмещении объекта, получаемой с помощью метода цифровой спекл-фотографии. Выполнено компьютерное моделирование процессов формирования и записи спекл-модулированных дифракционных полей. Обсуждаются особенности реализации метода спекл-фотографии с записью цифровых спеклограмм в дальней области дифракции и в области сфокусированного изображения. Исследуются процессы дискретного Фурье-преобразования в цифровой спекл-фотографии.

В методе спекл-фотографии носителем измерительной информации является дифракционное гало, промодулированное интерференционными полосами, характеризующими величину и направление смещения объекта [1–4]. В аналоговом методе дифракционное гало наблюдают в поле дифракции лазерного пучка на двухэкспозиционной спеклограмме – полосы модулируют дифракционное гало [3–6]. В цифровой спекл-фотографии дифракционное гало формируется с помощью численных методов [5–8]. Высокора разрешающие цифровые средства записи изображений позволяют реализовать в численном виде процессы, происходящие при интерференционных измерениях [9–13].

При реализации метода спекл-интерферометрии на практике возникает ряд трудностей, которые ограничивают возможности метода, например, недостаточная видимость интерференционных полос. Преодоление этих трудностей возможно путем численной апостериорной обработки получаемого дифракционного гало, промодулированного интерференционными полосами, или с помощью использования корреляционного метода спекл-фотографии [14–17].

Метод двухэкспозиционной спекл-фотографии [3] основан на определении величины смещения спеклов рассеянного лазерного излучения или в плоскости изображения поверхности объекта, или в плоскости дифракционного поля. Микросмещение рассеивающей поверхности вызывает соответствующее смещение спекл-структуры. В частности, наклон поверхности приводит к повороту всей спекл-структуры вокруг оси наклона. Если рассеянное объектом поле переотображается линзой, то поворот спекл-структуры проявится как поперечное смещение спекл-структуры в задней фокальной плоскости линзы. Поперечное смещение спекл-структуры в предметной плоскости при сдвиге или деформации объекта можно зарегистрировать в виде поперечного смещения спекл-структуры в плоскости действительного изображения.

Смещение спеклов определяется по параметрам картины интерференционных полос, наблюдаемых в дифракционном гало, образующемся при освещении фрагмента спеклограммы лазерным пучком (рис.1а). В другом варианте метода интерференционные полосы наблюдаются в плоскости изображения двухэкспозиционной спеклограммы, формируемого путем пространственно-частотной фильтрации оптического поля, дифрагированного на спеклограмме в когерентно оптическом процессоре (рис.1б) [3,18].

При регистрации спекл-картин в плоскости сфокусированного изображения объекта этими методами определяются поперечные (тангенциальные) смещения поверхности объекта. Нормальные смещения поверхности не вызывают достаточных сдвигов спекл-структуры изображения по отношению к продольным размерам спеклов. Для измерения таких смещений необходима регистрация спекл-структуры в дифракционном поле – в области расфокусированного изображения – в ближней, или в дальней областях дифракции. В этих случаях смещение спеклов на спеклограмме определяется величиной или локального угла наклона поверхности объекта при регистрации спекл-картин в ближней области дифракции – в плоскости расфокусировки, или наклона объекта как целого при регистрации в фурье-плоскости. Вращение объекта в собственной плоскости вызывает вращательное движение спекл-структуры и в ближней и в дальней областях дифракции и поэтому также может быть измерено методом спекл-фотографии в фурье-плоскости.

В случае цифровой записи спекл-структур записываются две и более цифровых кадров: на первом – спекл-структуру, формирующуюся при исходном состоянии объекта, на втором и последующих – спекл-структуры, формирующиеся при смещенных состояниях объекта. Затем с помощью численных методов два изображения складываются (или вычитаются) и подвергаются численному фурье-преобразованию [5,6]. Данные процедуры применимы для цифровой записи спеклограмм как в плоскости сфокусированного изображения объекта, так и в области дифракции

дальнего поля. Поскольку цифровая матрица имеет пиксельную структуру, то в этом случае, когда речь идет о фурье-преобразовании в цифровой спекл-фотографии, имеется в виду дискретное фурье-преобразование.

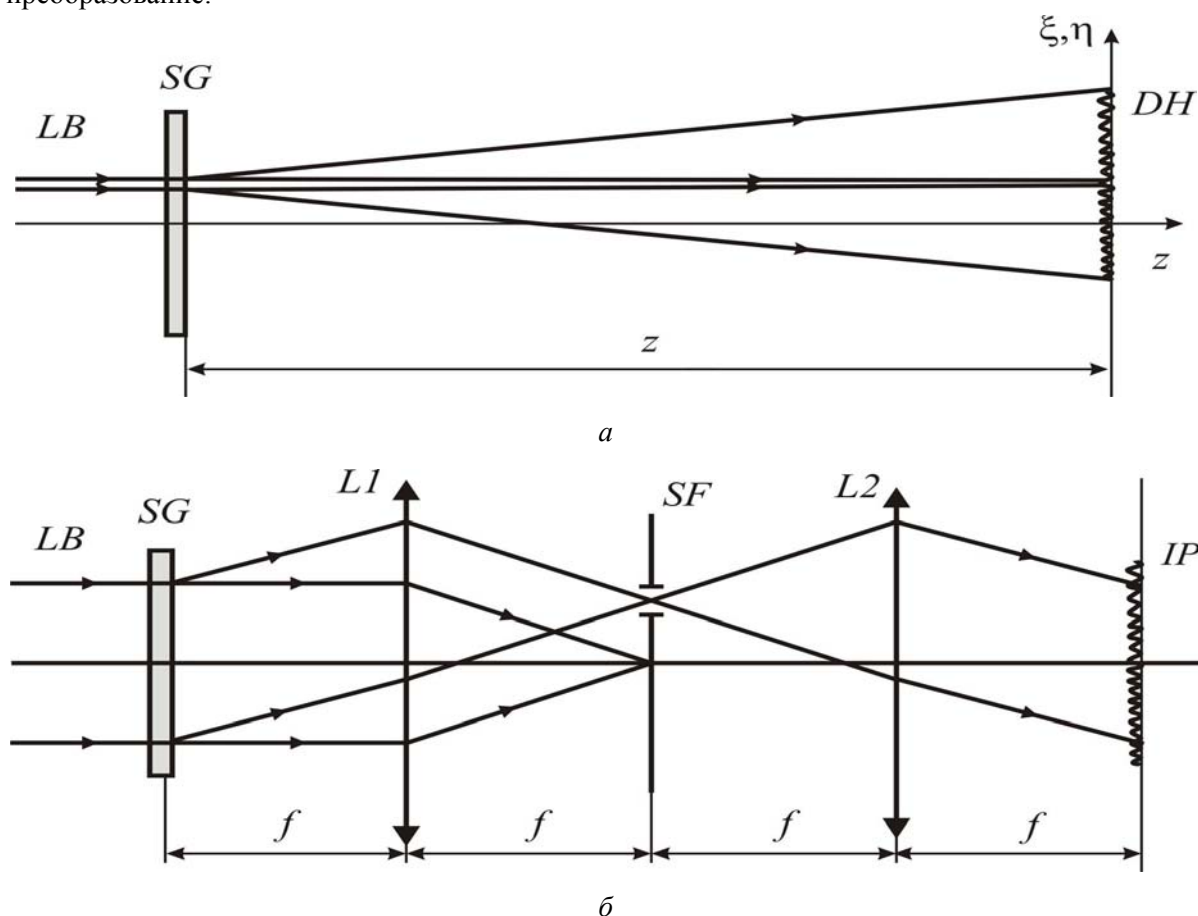


Рис.1. Схемы формирования интерференционной картины в дальнем поле дифракции лазерного пучка: *a* – на двухэкспозиционной спеклограмме; *б* – путем пространственно-частотной фильтрацией поля, рассеянного спеклограммой; LB – лазерный пучок; SG – спеклограмма; DH – дифракционное гало с интерференционными полосами; L1 и L2 – собирающие линзы; SF – пространственный фильтр; IP – интерференционная картина в плоскости изображения спеклограммы

В работе для представления о процессах дискретного фурье-преобразования выполнено компьютерное моделирование метода цифровой спекл-фотографии. Матрицы со смоделированными спекл-структурами исходного и смещенного состояний объекта складываются или вычитаются, затем подвергаются численному фурье-преобразованию. В результате такой процедуры формируется матрица дифракционного гало с интерференционными полосами. Алгоритм моделирования поперечного однородного смещения спекл-структуры представлен на рис.2.

Числовые матрицы-изображения спекл-структур исходного и смещенного состояний объекта, размером $N \times M$, представляют собой дискретные распределения интенсивностей оптических полей $I(x, y)$ и $I(x - \Delta n_p, y)$. Эти числовые матрицы подвергаются дискретному фурье-преобразованию (рис. 3). Фурье-образ числовой матрицы, отражающей исходное состояние спекл-структуры, можно записать в следующем виде:

$$F(\xi, \eta) = \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N I(x, y) \exp \left[i2\pi \left(\frac{x}{M} \xi + \frac{y}{N} \eta \right) \right], \quad (1)$$

где x, y и ξ, η – дискретные значения координат в числах пикселей матрицы. Фурье-образ матрицы, содержащей смещенное состояние спекл-структуры на Δn_p пикселей, можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 F_{\Delta}(\xi, \eta) &= \sum_{x=0}^{M-1} \sum_{y=0}^{N-1} I(x - \Delta n_p, y) \exp \left[i2\pi \left(\frac{x}{M} \xi + \frac{y}{N} \eta \right) \right] = \\
 &= F(\xi, \eta) \exp \left[i2\pi \frac{\Delta n_p}{M} \xi \right].
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Для распределения интенсивности фурье-образа суммарной матрицы, содержащей спекл-структуры исходного и смещенного состояния объекта, с учетом (1) и (2) можно записать

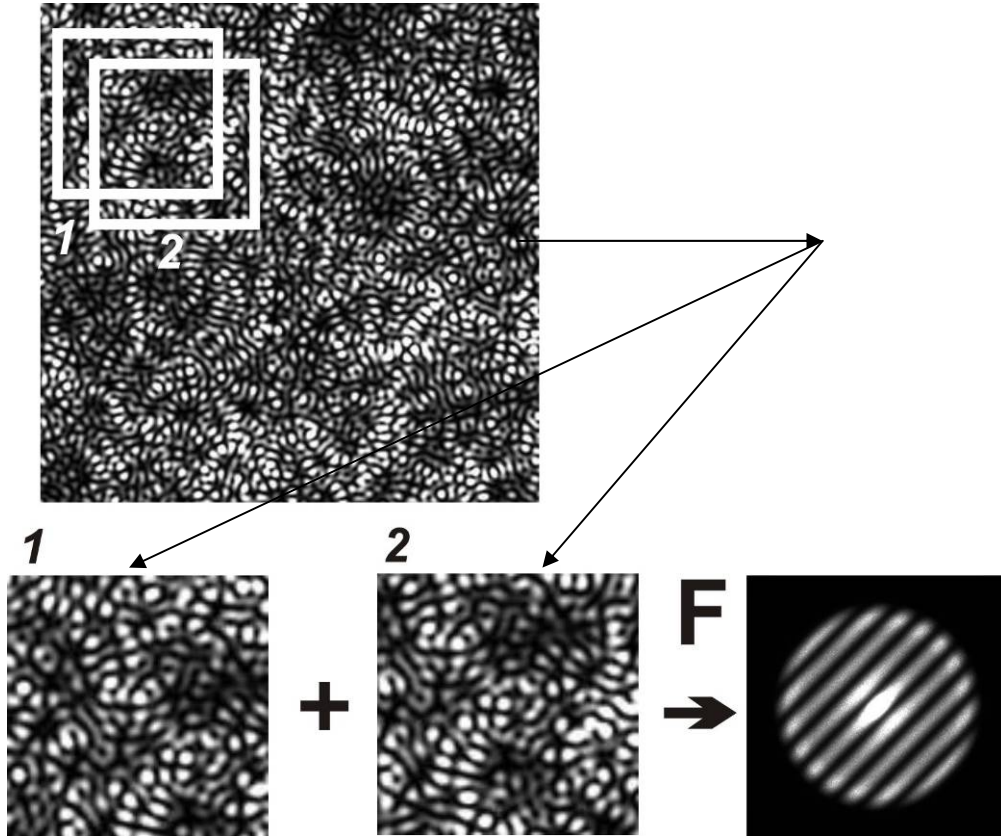


Рис. 2. Алгоритм моделирования поперечного однородного смещения спекл-структуры на основе выделения фрагментов из общей спекл-картины

$$\begin{aligned}
 I(\xi, \eta) &= |F(\xi, \eta) \pm F_{\Delta}(\xi, \eta)|^2 = |F(\xi, \eta)|^2 \left| 1 \pm \exp \left(i2\pi \frac{\Delta n_p}{M} \xi \right) \right|^2 \\
 &= 2|F(\xi, \eta)|^2 \left(1 \pm \cos \left(2\pi \frac{\Delta n_p}{M} \xi \right) \right).
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Распределение интенсивности пространственного спектра $I(\xi, \eta)$ оказывается периодически пространственно промодулированным по гармоническому закону с периодом полос Λ_p в пикселях

$$\Delta n_p = \frac{M}{\Lambda_p}.
 \tag{4}$$

Выражение (4) показывает, что спекл-структура смещается на число пикселей равное количеству интерференционных полос, формирующихся на матрице в результате дискретного фурье-

преобразования. Для определения смещения в линейных величинах необходимо Δn_p умножить на известное межпиксельное расстояние матрицы Δl_p в микрометрах.

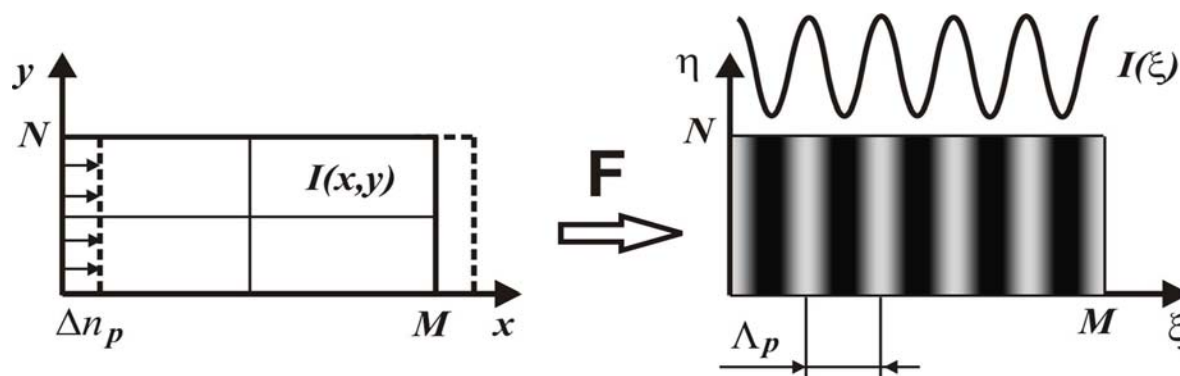


Рис. 3. Формирование интерференционной картины в результате дискретного Фурье-преобразования числовой матрицы, содержащей исходное и смещенное состояния спекл-структуры

Для сглаживания спекл-модуляции дифракционного изображения и получения более равномерного распределения интенсивности в дифракционном гало, модулированном интерференционными полосами, и, соответственно, для повышения точности измерений возможно использование численной апостериорной обработки цифровых изображений.

Результаты численного усреднения дифракционного гало по ансамблю различного числа реализаций объектного поля приведены на рис. 4. Для получения интерферограмм, представленных на рис. 4, две смоделированные на компьютере спекл-картины были сдвинуты на семь пикселей друг относительно друга по горизонтали. На рис. 4а представлена картина дифракционного гало для одной реализации спекл-поля. Наблюдается постепенное сглаживание неоднородностей в интерференционных полосах при увеличении числа реализаций объектного спекл-поля при усреднении дифракционного гало.

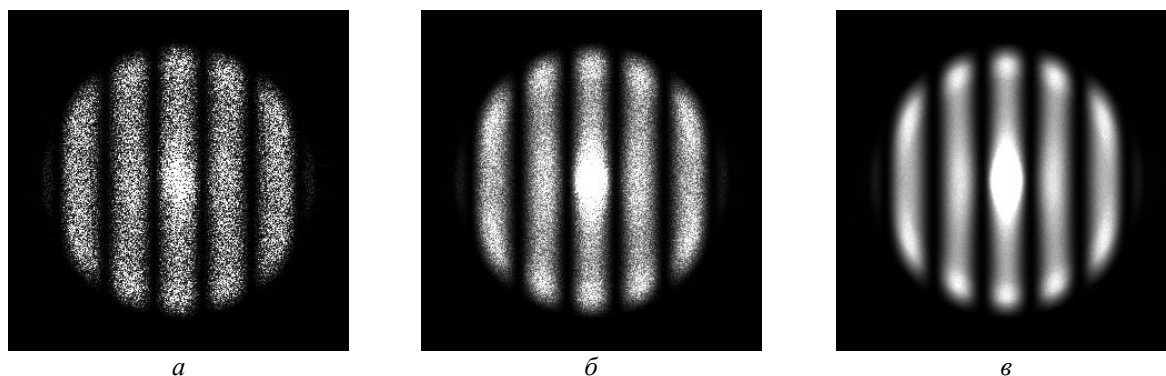


Рис. 4. Дифракционные гало с интерференционными полосами, полученные в результате численного усреднения по ансамблю различного числа: а – 1; б – 10; в – 1000 реализаций объектного поля

На рис. 5 представлено одномерное распределение интенсивности в центральной области дифракционного гало. На рисунке хорошо видно, как сглаживается профиль интерференционных полос при усреднении дифракционного гало по достаточно большому числу реализаций объектного поля. Наблюдается некоторое увеличение интенсивности по краям дифракционного гало, принадлежащее ± 3 интерференционным полосам, которые выходят за светлую область дифракционного гало.

Интерференционные полосы в гало модулируются автокорреляционной функцией распределения интенсивности по объекту в форме кольца (см. рис. 4,5) [7]. В середине наблюдается пик интенсивности, затем по направлению к краю область равномерной модуляции распределения интенсивности и по контуру гало небольшой всплеск интенсивности (см. рис. 4). При увеличении смещения рассеивающего объекта и, следовательно, спекл-структуры увеличивается число периодов

интерференционных полос, укладываемых на матрице дифракционного гало [5]. Размер неоднородностей в неусредненном дифракционном гало может стать соизмеримым с размером периода полос, как видно на рис. 6 для смещения в 50 пикселей. Это может создавать затруднение для наблюдения интерференционных полос. Усреднение дифракционных гало по 1000 реализаций объектного поля дает сглаживание неоднородностей и появляется возможность пространственного разрешения интерференционных полос, что, несомненно, повышает диапазон и точность измерений с использованием данного метода.

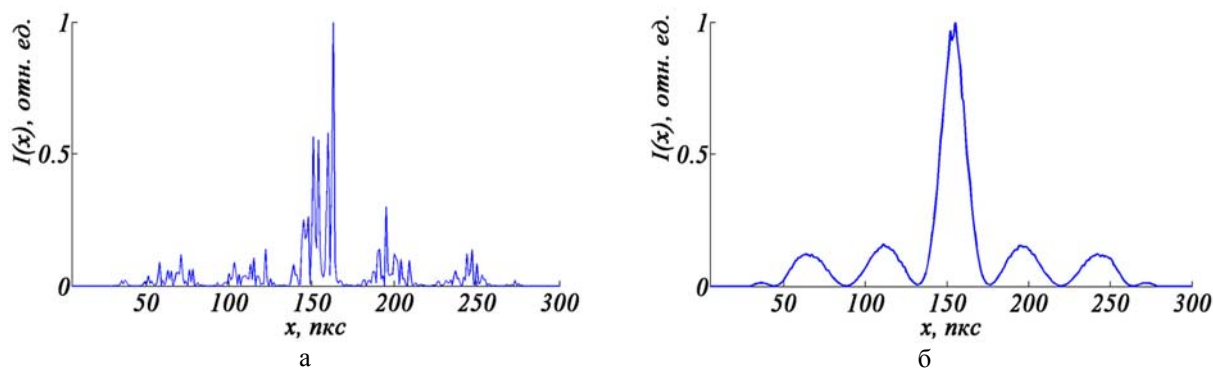


Рис. 5. Распределение интенсивности в центральной области дифракционного гало: а – в не усредненной картине; б – при усреднении дифракционного гало по 1000 реализаций объектного поля

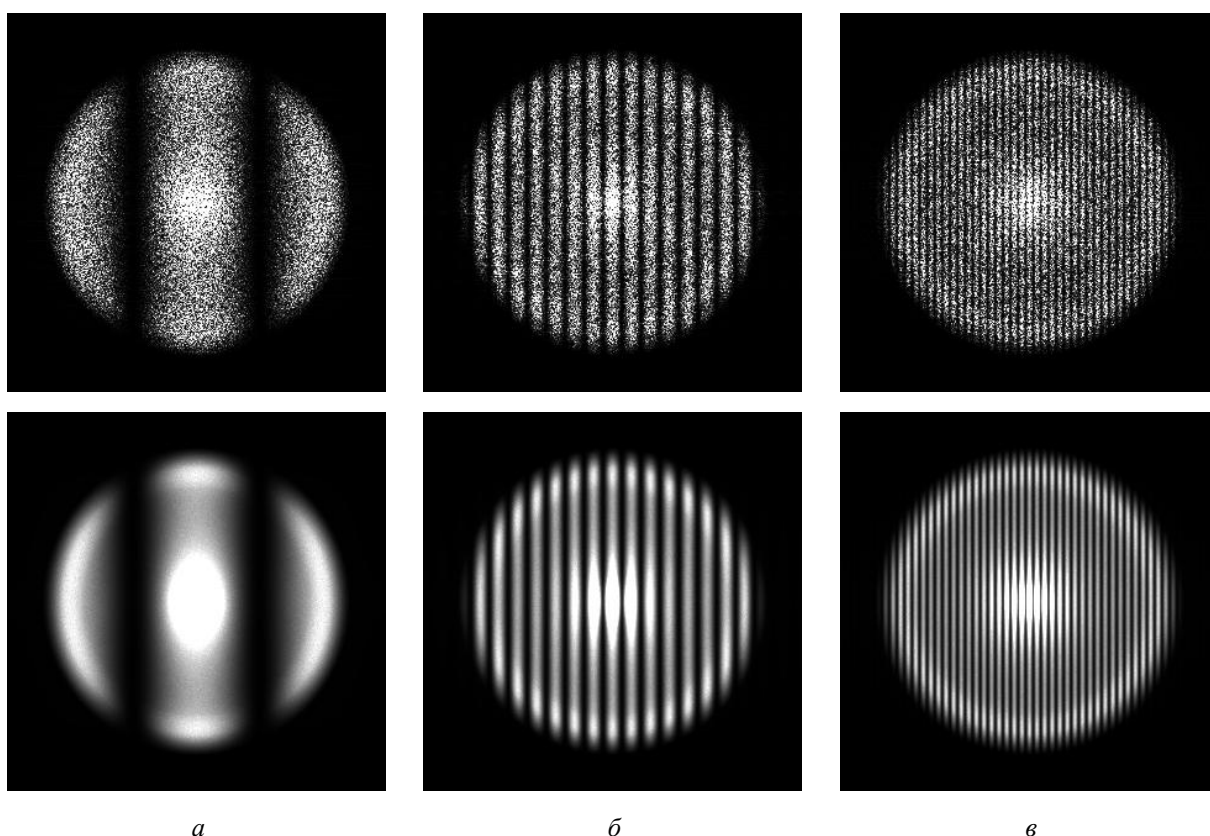


Рис. 6. Смоделированные картины дифракционного гало при различных относительных сдвигах спекл-структур в пикселях: а – 3; б – 20; в – 50; сверху – не усредненные дифракционные гало; снизу – дифракционные гало, усредненные по 1000 реализаций объектного поля

На рис. 7 представлены графики двумерных распределений интенсивности в центральной области дифракционных гало, представленных на рис. 6. В неусредненной картине дифракционного гало, особенно для больших сдвигов спекл-структур, практически нельзя различить интерференционную картину в распределении интенсивности из-за соизмеримости размера неоднородностей с периодом полос.

Усреднение пространственного спектра по ансамблю реализаций дает существенно более равномерное распределение интенсивности поля в дифракционном гало и, следовательно, более сглаженные интерференционные полосы, что способствует повышению точности измерения.

Для исследования процессов декорреляции спекл-полей и снижения видности интерференционных полос в дифракционном гало, происходящих в реальных условиях при использовании метода цифровой спекл-фотографии, необходимо добиться выравнивания распределения интенсивности по всей площади дифракционного гало, исключить модуляцию автокорреляционной функцией.

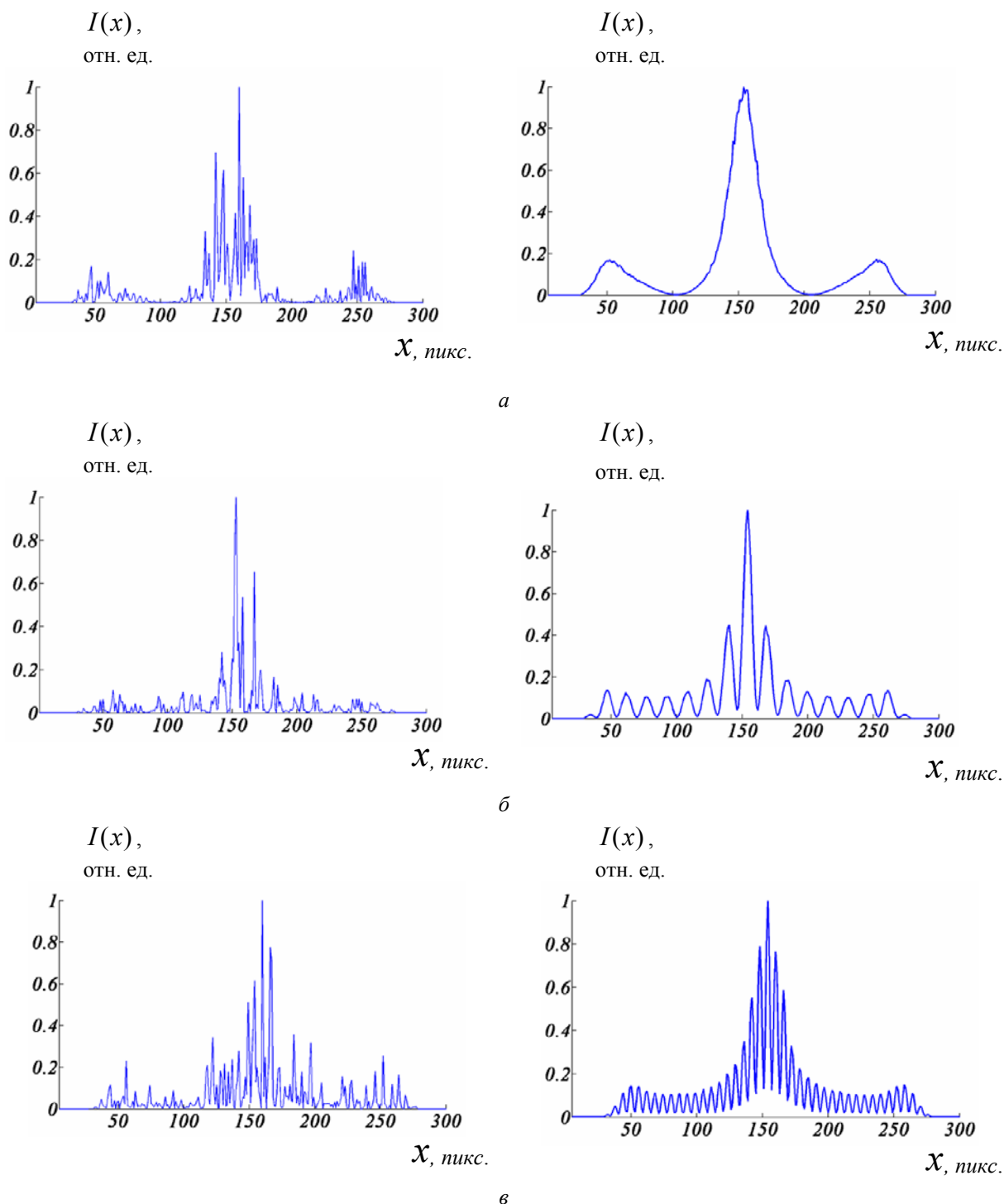


Рис. 7. Форма распределения интенсивности в центральных областях дифракционных гало на рис. 6 при относительных сдвигах спекл-структур в пикселях: $a - 3$; $b - 20$; $v - 50$; слева – для не усредненных дифракционных гало; справа – для дифракционных гало, усредненных по 1000 реализаций объектного поля

Как показано в [7,8], распределение интенсивности поля в дифракционном гало – в пространственном спектре фурье-спеклограммы в результате двойного фурье-преобразования имеет вид функции автокорреляции распределения средней интенсивности поля в плоскости объекта с учетом его макроформы – формы используемой апертурной диафрагмы или формы отражающего объекта

$$\langle I(\vec{u}) \rangle \sim \Phi^2 \delta(\vec{u}) + \int_{-\infty}^{\infty} I_0\left(\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}\right) P^2\left(\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}\right) I_0\left(\vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}\right) P^2\left(\vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}\right) d\vec{r}. \quad (5)$$

где $\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\vec{r}) P^2(\vec{r}) d\vec{r}$ – определяет мощность недифрагированного поля; $I_0(\vec{r})$ – распределение средней интенсивности поля в плоскости объекта; $P(\vec{r})$ – функция пропускания (или отражения) объекта.

При регистрации спекл-структуры в дальней области дифракции размер, форма и распределение интенсивности дифракционного гало зависят от параметров рассеивающего объекта, а при регистрации спекл-структуры в плоскости изображения – от размера и формы апертуры диафрагмы регистрирующего устройства. На рис. 8 представлены смоделированные дифракционные гало для круга, кольцевого и не кольцевого. На рисунках хорошо заметно влияние ширины кольцевой области на распределение интенсивности в гало, внешний размер кольцевой области рассеивающего объекта остается постоянным, меняется внутренний размер области. При сужении кольцевой области максимумы становятся более ярко выраженными, с более четкими границами, области равномерного распределения интенсивности расширяются. Форма автокорреляционной функции в дифракционном гало лучше наблюдается при усреднении гало по множеству реализаций объектного поля, поскольку сглажены неоднородности распределения интенсивности.

Аналитическое выражение для распределения интенсивности поля в дифракционном гало, в пространственном спектре цифровой спеклограммы, имеет вид функции автокорреляции распределения средней интенсивности поля в плоскости объекта с учетом его макроформы – формы используемой апертурной диафрагмы или формы апертуры отражающего объекта (5). Эту функцию мы будем использовать в качестве нормировочной.

На рис. 9 представлены нормированные распределения интенсивности в дифракционном гало, усредненного по 1000 реализаций объектного поля. Значение интенсивности в каждой точке дифракционного гало, промодулированного интерференционными полосами (рис. 9а), делится на значение нормировочной функции в данной точке, равной автокорреляции распределения средней интенсивности поля в плоскости объекта (рис. 9б) и таким образом получается нормированное дифракционное гало (рис. 9в). На рис. 10 представлены смоделированные нормированные усредненные дифракционные гало при разных величинах смещения спекл-структур.

Использование дополнительных численных преобразований, таких как усреднение дифракционного гало по ансамблю реализаций объектного поля и его нормировка, позволяет повысить точность и расширить диапазон проводимых измерений с помощью метода спекл-фотографии. Интерференционные полосы, которыми модулируется нормированное дифракционное гало, позволяют более точно определить величину периода интерференционных полос и тем самым получить более точную измерительную информацию о величине смещения рассеивающего объекта, особенно при малых значениях периода интерференционных полос, сравнимых с величинами спекл-неоднородностей в дифракционном гало.

Моделирование процессов формирования, усреднения и нормировки дифракционного гало позволяет исследовать процессы снижения видности интерференционных полос при декорреляции спекл-структур при их смещении в методе спекл-фотографии. Чем больше величина смещения спекл-структуры, тем больше степень декорреляции спекл-структур – исходной и смещенной, снижается видность интерференционных полос. Другими словами, максимумы периодической структуры интерференционных полос уменьшаются, а минимумы увеличиваются, значения интенсивности стремятся к среднему значению при большой степени декорреляции.

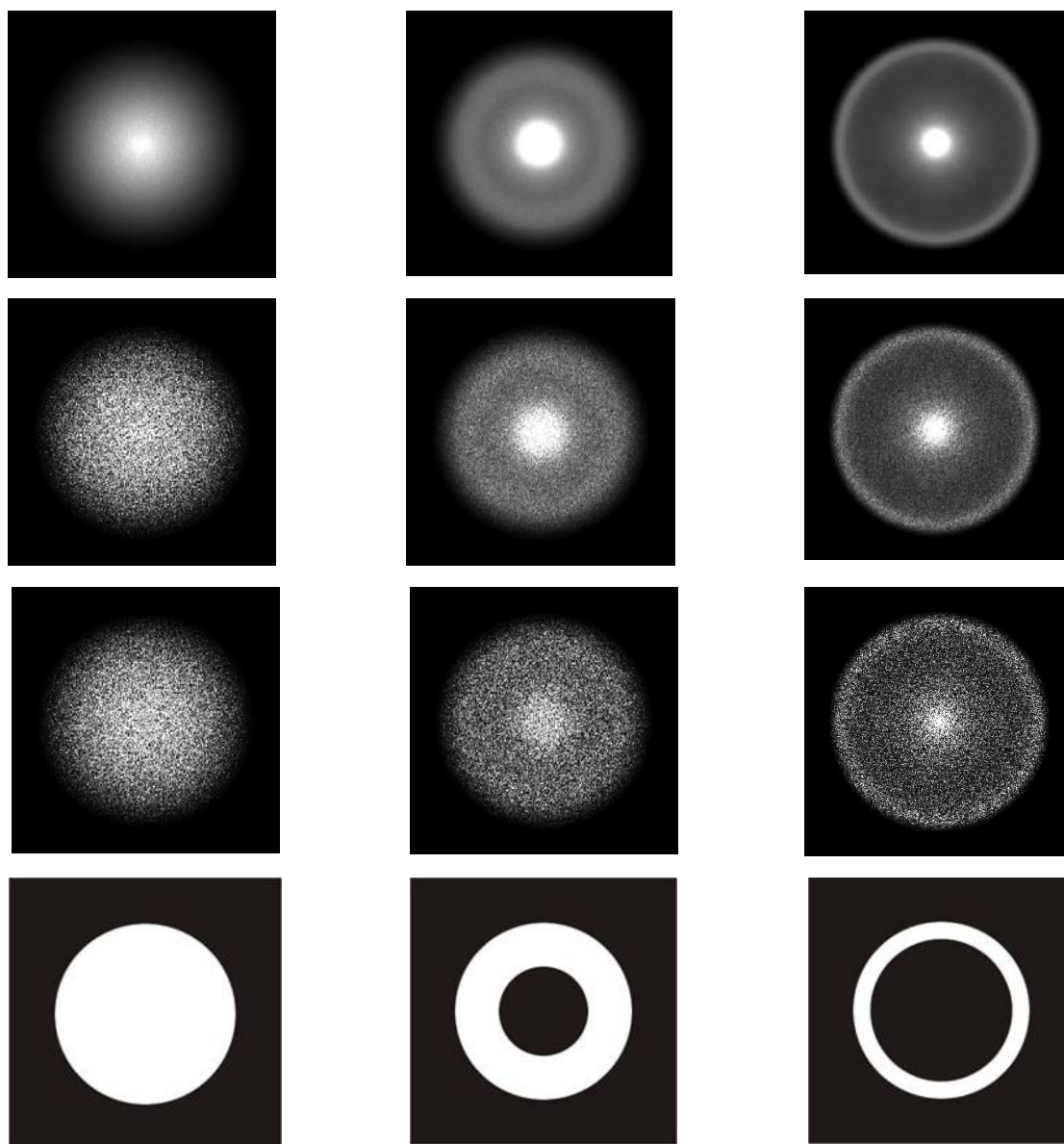


Рис. 8. Влияние ширины кольцевой области на распределение интенсивности в дифракционном гало для объекта в форме круга и кольца: сверху – дифракционные гало, усредненные по 1000 реализаций объектного поля; в середине – дифракционные гало, усредненные по 10 реализаций объектного поля; внизу – не усредненные дифракционные гало

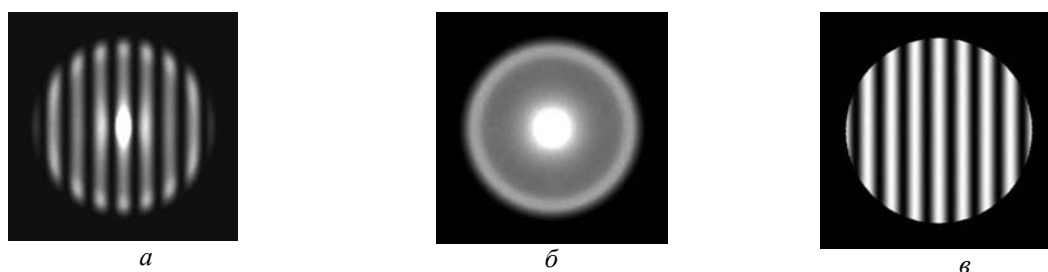


Рис. 9. Нормированные дифракционные гало, усредненные по 1000 реализаций объектного поля: *а* – дифракционное гало, промодулированное интерференционными полосами; *б* – автокорреляция распределения средней интенсивности поля в плоскости объекта – распределение нормировочной функции; *в* – нормированное дифракционное гало с интерференционными полосами

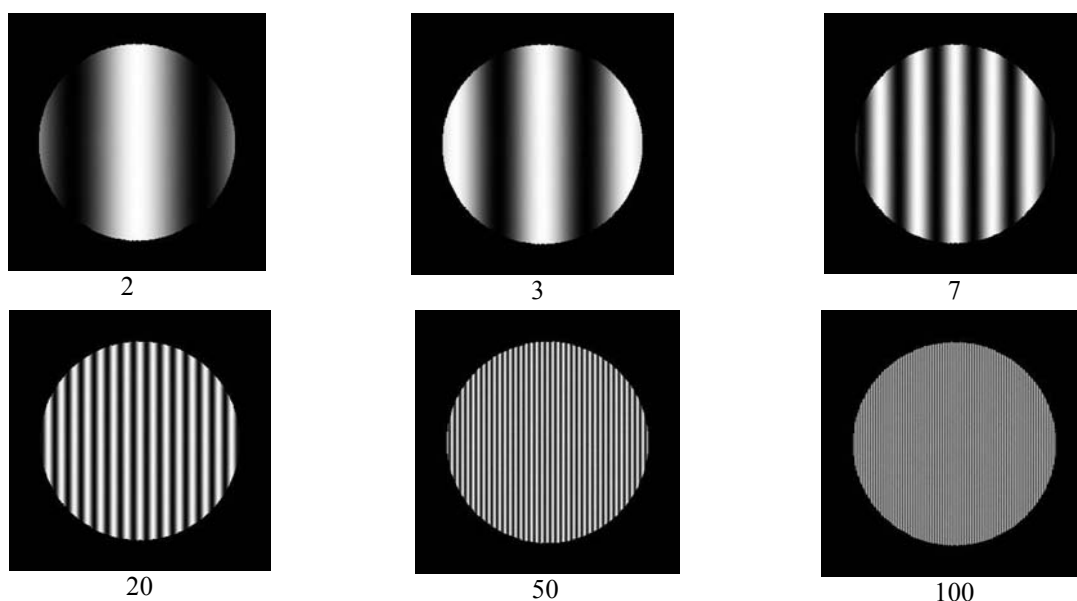


Рис. 10. Нормированные дифракционные гало, усредненные по 1000 реализаций объектного поля для разных величин сдвигов спекл-структуры в пикселях

Цифровая запись и численная обработка спекл-модулированных дифракционных полей позволяют реализовать методы оптических измерений, подобные аналоговым методам спекл-фотографии, расширяют функциональные и метрологические возможности аналоговых методов. Использование цифровой записи спеклограмм в общем случае в ближней области дифракции, включая область расфокусированного изображения объекта, позволяет существенно расширить функциональные возможности метода цифровой спекл-фотографии по отношению к разным типам смещений поверхности рассеивающего объекта. Цифровые технологии существенно расширяют функциональные и прикладные возможности метода, повышают его производительность и информативность.

Метод двухэкспозиционной спекл-фотографии может эффективно использоваться для анализа деформаций и параметров вибраций, определения малых смещений (поворотов, сдвигов и т.п.) объектов с оптически грубыми, рассеивающими поверхностями, для измерения параметров потоков жидкостей и в биомедицинских приложениях. В ряде практических случаев метод спекл-фотографии оказывается удобнее и проще методов интерферометрии, поскольку не требуется формирование опорного пучка, что существенно упрощает оптическую установку.

Авторы благодарят канд. физ.-мат. наук О. А. Перепелицыну, канд. физ.-мат. наук Д. В. Лякина за помощь в экспериментальных исследованиях.

Работа выполнена при поддержке программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009-2011 гг.), проекты № 2.1.1/4973, 2.2.1.1/2950.

Список литературы

1. Разумовский И. А. Интерференционно-оптические методы механики деформируемого твердого тела. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 240 с.
2. Резчиков А. Ф., Рябухо В. П. // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2010. Вып.1. С.68–79.
3. Джоунс Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия / пер. с англ. М.: Мир, 1986. 328 с.
4. Франсон М. Оптика спеклов: пер. с англ. М.: Мир, 1980. 171с.
5. Горбатенко Б. Б., Гребенюк А. А., Максимова Л. А. и др. // Компьютерная оптика. 2010. Вып. 34, № 1. С.69–81.
6. Горбатенко Б. Б., Рябухо В. П., Гребенюк А. А. и др. // Вестник СГТУ. 2010. Вып. 4. С. 14–24.
7. Горбатенко Б. Б., Гребенюк А. А., Максимова Л. А. и др. // Компьютерная оптика. 2009. Т.33, № 1. С.43–51.
8. Рябухо, В. П., Горбатенко Б. Б., Максимова Л. А. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2008. Т. 8. Сер. Физика, Вып. 2. С.11–23.
9. Schnars U., Jueptner W. Digital holography. Springer Verlag, 2004. 164 p.
10. Baltiysky S., Gurov I., De Nicola S., et al. // The Imaging Science Journal. 2006. Vol.54, № 2. P.103–110.
11. Ting-Chung Poon. Digital holography and three-dimensional display. Springer, 2006. 425 p.
12. Дифракционная компьютерная оптика/ под ред. В. А. Сойфера. М.: Физматлит, 2007. 736 с.

13. Гужов В. И., Ильиных С. П. Компьютерная интерферометрия: учеб. пособие. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. 252 с.
14. Springer handbook of experimental solid mechanics/ ed. W.N. Sharpe. N. Y.: Springer, 2008.
15. Wang Ming, Wang Hao, Cen Yuwan // Optics Letters. 2009. Vol.34, № 13. P. 1955–1957.
16. Zhang Zhi-Feng, Kang Yi-Lan, Wang Huan-Wen, et al. // Measurement. 2006. Vol.39. P. 710–718.
17. Петров Н. В., Беспалов В. Г., Жевлаков А. П. и др. // Оптический журнал. 2007. Т. 74, № 11. С. 70–73.
18. Гудмен Дж. Введение в фурье-оптику/ пер. с англ. М.: Мир, 1970. 364 с.

Метод интерференционных измерений микросмещений поверхности рассеивающего объекта на основе корреляционной обработки цифровых спеклограмм

Н. Ю. Мысина, Л. А. Максимова, Б. Б. Горбатенко, В. П. Рябухо

Рассматривается возможность применения корреляционного анализа для численной обработки спеклограмм. С использованием цифровых методов выполнены натурные и численные эксперименты с целью получения измерительной информации о микросмещении объекта.

Спекл-структура рассеянного лазерного излучения несет информацию о поверхности объекта, о ее форме и пространственном положении. Микросмещение или деформация поверхности приводит к пространственному перемещению спекл-структуры, измерение величины которого позволяет определять смещение самой поверхности. Для этих целей используется двухэкспозиционная запись спекл-структуры и наблюдение картины интерференционных полос в поле дифракции лазерного пучка на записанных спекл-структурах – двухэкспозиционной спеклограмме [1–5]. Первая экспозиция соответствует начальному, недеформированному состоянию поверхности, вторая экспозиция – измененному состоянию объекта.

Высокоразрешающие цифровые средства записи изображений позволяют реализовать в численном виде методы лазерных интерференционных измерений [6–8]. Спекл-структуры, соответствующие исходному и смещенному состояниям объекта записываются цифровым способом. Затем с помощью численных методов два изображения складываются или вычитаются и подвергаются фурье-преобразованию. Получаемый пространственный спектр суммы спеклограмм оказывается промодулированным интерференционными полосами, параметры которых характеризуют величину и направление смещения объекта [9,10].

При реализации метода спекл-интерферометрии возможно проявление недостаточной видности интерференционных полос, модулирующих дифракционное гало. Улучшить видность возможно путем численной апостериорной обработки формируемого дифракционного гало или с помощью использования корреляционного анализа, отказавшись от преобразований в частотную область [11–13]. В этом случае производится непосредственное определение сдвига спекл-структуры без дополнительных преобразований в частотную область для определения периода интерференционных полос по изображению дифракционного гало. Это обстоятельство дает преимущество в скорости и точности проведения измерений.

При реализации корреляционного метода спекл-фотографии для определения однородных микросмещений необходимо провести регистрацию спекл-поля в дальней области дифракции или в области сфокусированного изображения исходного состояния объекта и смещенного. При однородном поперечном смещении области с распределением интенсивности $I_1(x, y)$ на величину $(\Delta x, \Delta y)$ получается область с распределением интенсивности $I_2(x, y)$. Чтобы определить величину однородного поперечного смещения спекл-поля $(\Delta x, \Delta y)$, необходимо вычислить функцию корреляции $\Gamma_1(u, v)$ двух функций распределений интенсивности $I_1(x, y)$ и $I_2(x, y)$:

$$\Gamma_1(u, v) = \sum_{x=1}^n \sum_{y=1}^m I_1(x, y) I_2(x - u, y - v) , \quad (1)$$

где (x, y) – дискретные координаты точек на матрице; $n \times m$ – размер анализируемых областей в пикселях. При значениях (u, v) , равных величине однородного поперечного смещения спекл-поля $(\Delta x, \Delta y)$, функция корреляции $\Gamma_1(u, v)$ имеет максимум – пик корреляции.

Пиксели много меньше по сравнению с размером матрицы, поэтому в этом случае применимы все теоремы, связанные с интегральным фурье-преобразованием. Для вычисления корреляционной функции можно использовать следующую процедуру. Фурье-образ функции корреляции $\Gamma_1(u, v)$ можно представить в виде произведения фурье-образов $G_1(f_x, f_y)$ и $G_2(f_x, f_y)$ функций $I_1(x, y)$ и $I_2(x, y)$ [14]:

$$F\{\Gamma_1(u, v)\} = G_1(f_x, f_y) \cdot G_2(f_x, f_y). \quad (2)$$

Соответственно, обратное фурье-преобразование дает функцию корреляции распределений интенсивности в исследуемой области $I_1(x, y)$ и $I_2(x, y)$

$$\Gamma_1(u, v) = F^{-1}\{G_1(f_x, f_y) \cdot G_2(f_x, f_y)\} = F^{-1}\{F[I_1(x, y)] \cdot F[I_2(x, y)]\}. \quad (3)$$

В работе выполнено моделирование фрагментов спекл-структуры размером 200×200 пикселей с распределениями интенсивности $I_1(x, y)$ и $I_2(x, y)$, взаимно смещенный на 30 пикселей (рис. 1).

График нормированной одномерной функции корреляции $\Gamma(u)$ двух функций распределений интенсивности $I_1(x, y)$ и $I_2(x, y)$ представлен на рис. 2. Нормировка функции корреляции $\Gamma_1(u, v)$ реализуется делением значений функции в каждой точке на максимальное значение функции $\Gamma_{\max}(u, v)$:

$$\Gamma(u, v) = \frac{\Gamma_1(u, v)}{\Gamma_{\max}(u, v)}. \quad (4)$$

На рис. 3 представлен двумерный график нормированной функции автокорреляции распределения интенсивности $I_1(x, y)$ при моделировании смещения вдоль оси на 20 пикселей.

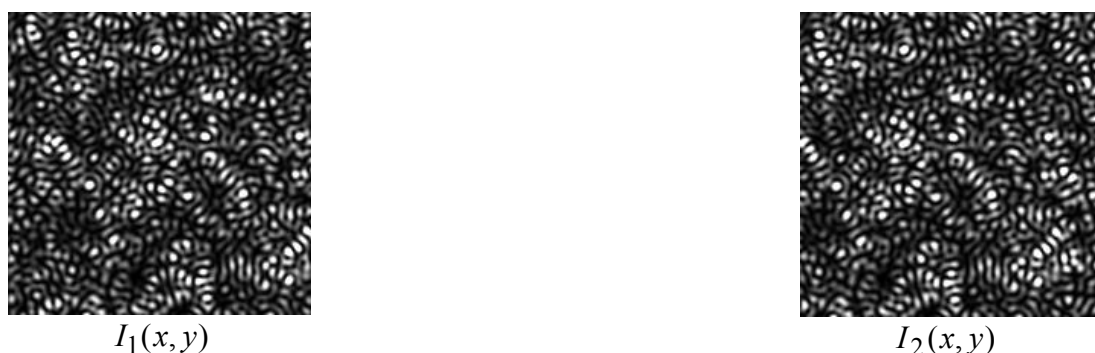


Рис. 1. Фрагменты спекл-структуры, смещенные на 30 пикселей друг относительно друга, при моделировании однородного поперечного смещения спекл-поля

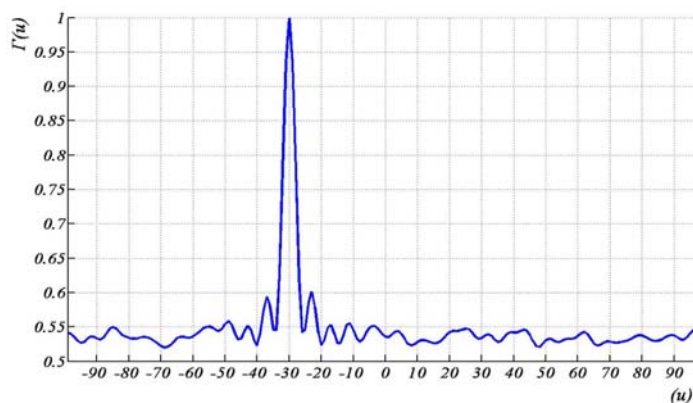


Рис. 2. График нормированной функции корреляции распределений интенсивности $I_1(x, y)$ и $I_2(x, y)$ (рис. 1) при моделировании смещения вдоль горизонтальной оси

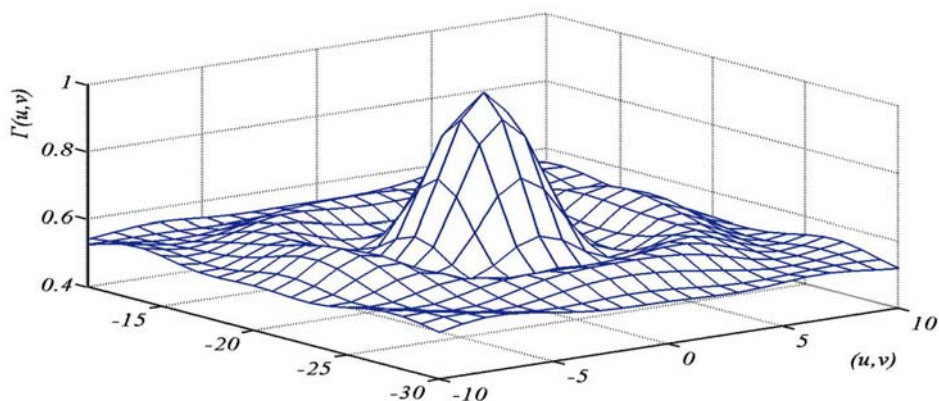


Рис. 3. Трехмерный график нормированной функции корреляции распределений интенсивности спекл-структур при моделировании их взаимного смещения вдоль одной из осей на 20 пикселей

На рис. 4 представлены графики функции автокорреляции и функции корреляции двух смещенных в ходе проведения эксперимента спекл-структур. Смещение составило 20 пикселей. Формулу для определения угла поворота объекта в собственной плоскости α можно записать в виде [1,2]

$$\alpha \approx \frac{\Delta n_p \Delta l_p}{(1 + \cos \gamma) z_0}, \quad (5)$$

где Δl_p – межпиксельное расстояние на ПЗС-матрице, Δn_p – величина взаимного смещения спеклов на спеклограммах, z_0 – расстояние от плоскости предмета до плоскости записи спекл-структур; γ – угол падения лазерного пучка на рассеивающий объект.

Угол поворота объекта составил $\alpha \approx 1,13 \cdot 10^{-4}$ рад $\approx 23''$. Из-за незначительного изменения общего фона освещенности при регистрации исходного и смещенного состояния спекл-структуры наблюдается заметное различие в относительных величинах корреляции.

Если поперечное смещение объекта неоднородно, то векторы смещения точек его поверхности различные и смещение спекл-структуры также неоднородно. В этом случае для построения функции корреляции взаимного смещения спекл-структур, зарегистрированных на матрице, необходимо реализовать пространственную фильтрацию. При определенных параметрах оптической схемы для определенных классов неоднородных смещений в пределах ПЗС-матрицы может реализовываться пространственная фильтрация. Другими словами, при определенных условиях целая ПЗС-матрица является фрагментом, в пределах которого взаимное смещение спеклов можно считать однородным [15].

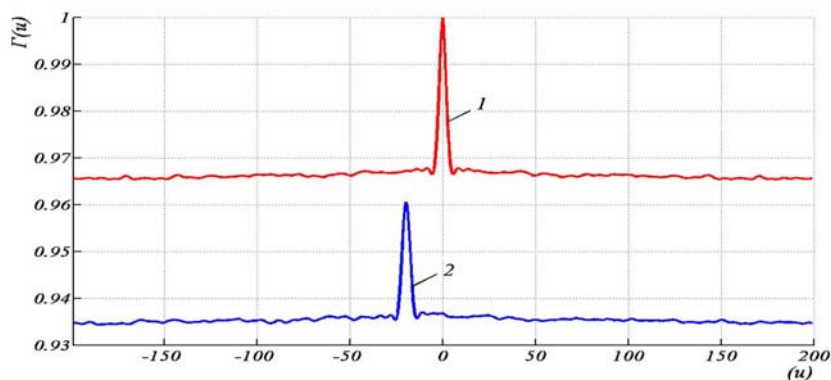


Рис. 4. Функция автокорреляции экспериментально зарегистрированной спекл-структуры (1) и функция взаимной корреляции двух экспериментально зарегистрированных спекл-структур при исследовании однородного поперечного смещения спекл-структуры (2)

При реализации пространственной фильтрации выделяют фрагмент спекл-структуры, поперечное смещение которого можно считать квазиоднородным, когда для величины смещения спекл-структуры Δl в пределах фрагмента выполняется условие $|\Delta l_{\max}| - |\Delta l_{\min}| \ll (|\Delta l_{\max}| + |\Delta l_{\min}|) / 2$. Если поле всей зарегистрированной спекл-структуры на матрице разделить на такие относительно небольшие фрагменты с квазиоднородным смещением (рис. 5) и определить величину и направление смещения спекл-структуры в каждом таком фрагменте, то можно построить векторное поле неоднородного смещения спекл-поля. В этом случае можно определить поле микроперемещений точек поверхности всего объекта.

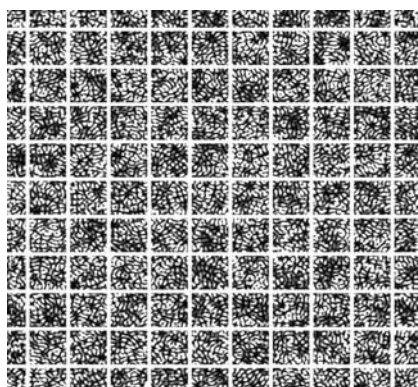


Рис. 5. Разделение спекл-структуры на фрагменты с квазиоднородным смещением

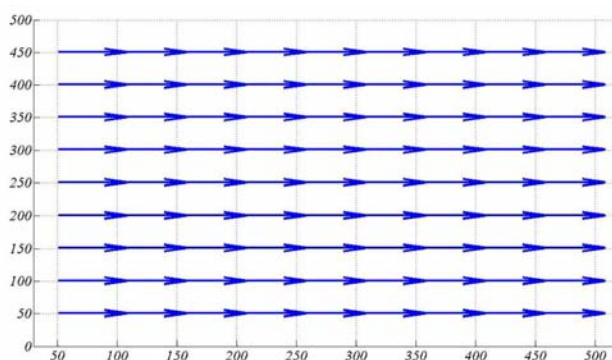


Рис. 6. Векторное поле поперечного однородного смещения смоделированной спекл-структуры

На рис. 6,7 представлено векторное поле поперечного однородного смещения смоделированной спекл-структуры, размером 500×500 пикселей. С помощью стандартной программы построения векторного поля можно достаточно точно определить величину и направление смещения спекл-структуры в любой малой области с заданными координатами. Векторное поле определяет общий характер смещения спекл-структуры. На рис. 8,9 представлено векторное поле поперечного неоднородного смещения – поворота спекл-структуры на угол $\alpha = 30^\circ$.

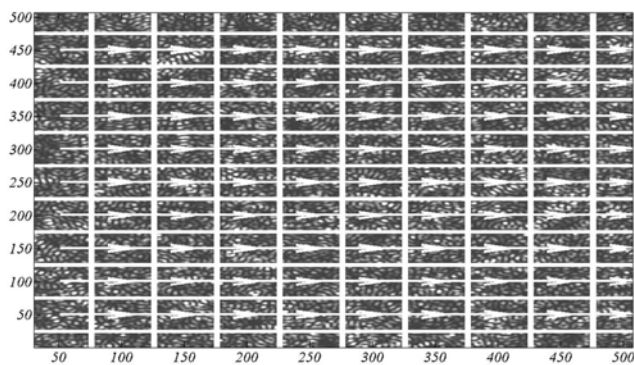


Рис. 7. Векторное поле поперечного однородного смещения фрагментов смоделированной спекл-структуры

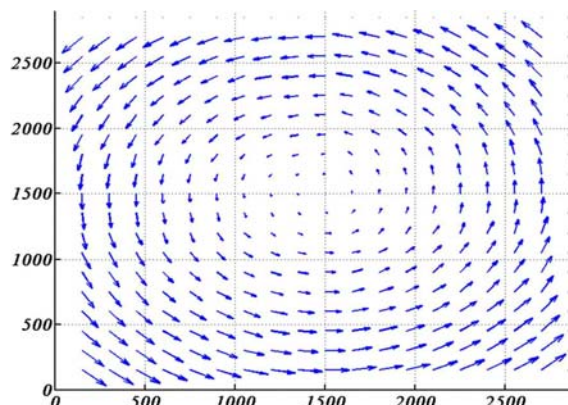


Рис. 8. Векторное поле поперечного неоднородного смещения, поворота на угол $\alpha = 30^\circ$, смоделированной спекл-структуры

Если регистрация спекл-структуры производится в дальней области дифракции, связать векторное поле неоднородного поперечного перемещения спекл-поля и смещение объекта сложнее, чем в случае регистрации спекл-поля в области сфокусированного изображения, когда поперечное смещение спекл-поля с точностью до коэффициента увеличения (или уменьшения) совпадает со смещением изображения объекта. В случае однородного поперечного смещения спекл-структуры, например, при

наклоне объекта на малый угол, векторное поле смещения спекл-структуры, зарегистрированной в дальней области дифракции, однозначно определяет характер и величину смещения объекта.

В наших экспериментах регистрация проводилась с помощью цифровой фотокамеры Nikon D40x (размер ПЗС-матрицы 23,6x15,8 мм, в пикселах – 3872x2592) со штатным объективом Nikon AF-S DX NIKKOR ED 18–55mm 1:3.5-5.6 GII. Использовался лазер непрерывного линейно поляризованного излучения ГН-5 (мощность 5 мВт, длина волны 0,63 мкм).

В плоскости ПЗС-матрицы фотокамеры формировалось изображение апертуры коллективной линзы KL, заполненной дифракционным объектным спекл-модулированным полем. В качестве коллективной линзы использовался объектив ЛОМО ОКС4-75-1 (фокусное расстояние 75 мм, относительное отверстие 1:2,8). Запись спеклограмм производилась в ручном режиме при отключенном режиме автофокусировки.

На рис. 10 и 11 представлено векторное поле однородного поперечного смещения спекл-структуры, зарегистрированной в дальней области дифракции. Как видно из рисунка, коллективная линза проецируется в середину матрицы фотокамеры. Спекл-структура, регистрируемая в пределах коллективной линзы, покрыта однородным векторным полем. На темных участках изображения видны случайные флуктуации векторного поля, которые не имеют отношения к измерению, и которые являются следствием регистрируемых случайных бликов.

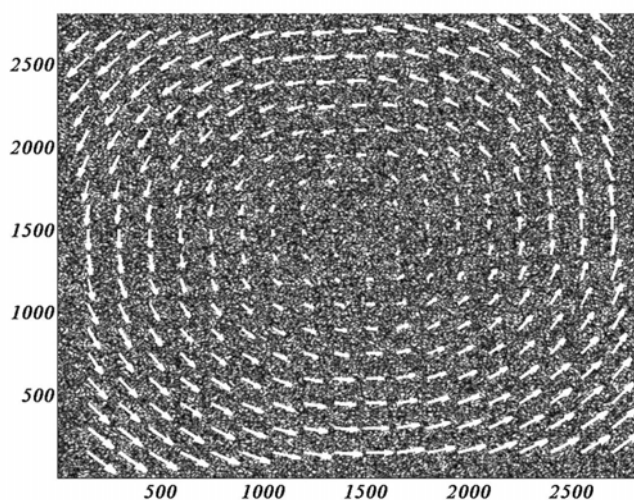


Рис. 9. Векторное поле поперечного неоднородного смещения, поворота на угол $\alpha = 30^\circ$, смоделированной спекл-структуры кольцевого квадрата

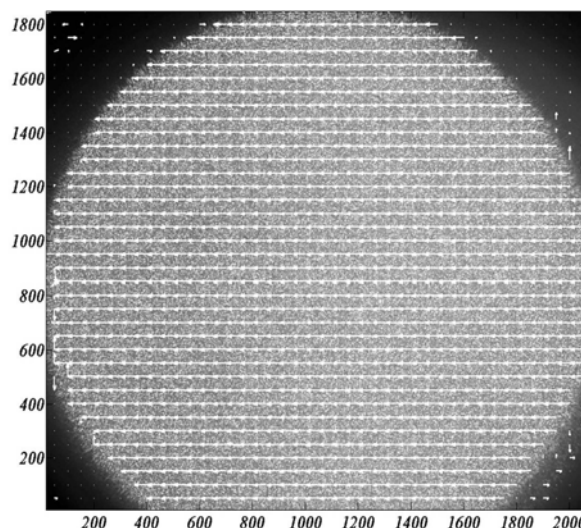


Рис. 10. Векторное поле однородного поперечного смещения спекл-структуры, зарегистрированной в дальней области дифракции

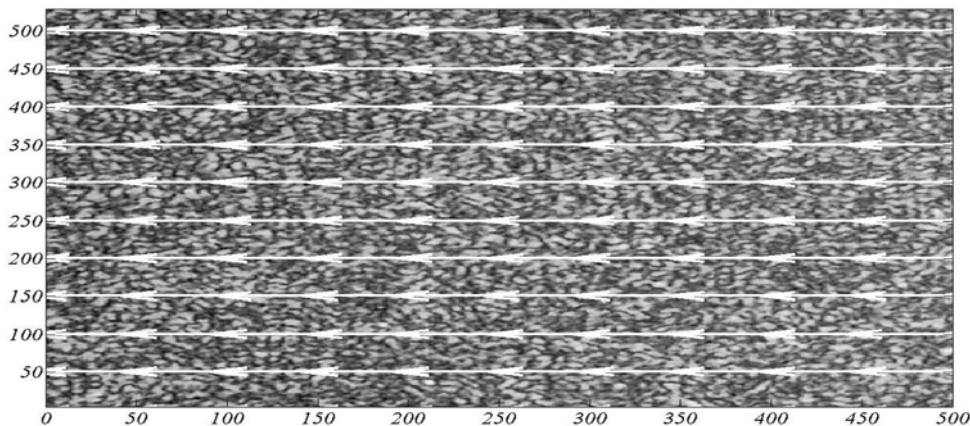


Рис. 11. Увеличенный фрагмент векторного поля однородного поперечного смещения спекл-структуры, зарегистрированной в дальней области дифракции

Построение векторного поля смещения спекл-структуры, зарегистрированной в дальней области дифракции в ходе проведения измерения угла наклона, подтверждает правомерность подхода, реализованного в ходе моделирования процесса измерения.

Корреляционная обработка цифровых спекл-фотографий обеспечивает непосредственное измерение величин микросмещений спекл-структуры без дополнительных преобразований в частотную область для определения периода интерференционных полос по изображению дифракционного гало. Это обстоятельство дает преимущество в скорости и точности проведения измерений. Результаты работы могут быть использованы для создания новых технологий и подходов в области оптических измерений, контроля и оптической обработки информации. На основании изложенных подходов возможно создание новых методов измерения микросмещений рассеивающих объектов, обладающих новыми функциональными и метрологическими возможностями.

Авторы благодарят канд.физ.-мат. наук О. А. Перепелицыну, канд.физ.-мат. наук Д. В. Лякина за помощь в экспериментальных исследованиях.

Работа выполнена при поддержке программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2011 гг.), проекты № 2.1.1/4973, 2.2.1.1/2950.

Список литературы

1. Джоунс Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия: пер. с англ. М.: Мир, 1986. 328 с.
2. Франсон М. Оптика спеклов: пер. с англ. М.: Мир, 1980. 171с.
3. Разумовский И. А. Интерференционно-оптические методы механики деформируемого твердого тела. М.: Изд-во МГТУ, 2007. 240 с.
4. Резчиков А. Ф., Рябухо В. П. // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2010. Вып.1. С.68–79.
5. Гужов В. И., Ильиных С. П. Компьютерная интерферометрия: учеб. пособие. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. 252 с.
6. Schnars U., Jueptner W. Digital holography. Springer Verlag, 2004. 164 p.
7. Baltiysky S., Gurov I., De Nicola S. et al. // The Imaging Science J. 2006. Vol.54, № 2. P.103–110.
8. Дифракционная компьютерная оптика/ под ред. В. А. Сойфера. М.: Физматлит, 2007. 736 с.
9. Горбатенко Б. Б., Гребенюк А. А., Максимова Л. А. и др. // Компьютерная оптика 2010. Вып. 34, № 1. С.69–81.
10. Горбатенко Б. Б., Рябухо В. П., Гребенюк А. А. и др. // Вестн. СГТУ. 2010. Вып. 4(49). С. 14–24.
11. Ming W., Hao Wang, Yuwan Cen // Optics Letters. 2009. Vol.34, № 13. P. 1955–1957.
12. Zhang Zhi-Feng, Kang Yi-Lan, Wang Huan-Wen et al. // Measurement. 2006. Vol.39. P. 710–718.
13. Петров Н. В., Беспалов В. Г., Жевлаков А. П. и др. // Оптический журнал. 2007. Т. 74, № 11. С. 70–73.
14. Гудмен Дж. Введение в фурье-оптику / пер. с англ. М.: Мир, 1970. 364 с.
15. Максимова Л. А., Мысина Н. Ю., Перепелицына О. А. и др. // Проблемы оптической физики/ под ред. В. В. Тучина, Г.В. Симоненко. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2011. С.138–143.

Разработка цифровых методов измерения контраста интерференционных полос

М. А. Курочкин, И. В. Федосов, В. В. Тучин

В работе проанализированы особенности измерения пространственной когерентности световых полей при помощи интерферометра Релея, оснащенного цифровым полупроводниковым датчиком изображения. Установлено влияние нелинейности передаточной функции датчика изображения на результаты измерения контраста интерференционных картин. Разработана методика измерения передаточной функции датчика изображения и программное обеспечение для автоматизации процедуры измерений.

Введение

Наночастицы и наноконпозиты различных материалов получили в настоящее время широкое распространение в молекулярной биологии и медицине. Благодаря уникальным оптическим свойствам они широко используются в качестве трассеров для визуализации микроскопических течений жидкости, молекулярных сенсоров и контрастирующих агентов в микроскопии, оптической томографии и лазерной терапии онкологических заболеваний, носителей для оптической трансфекции [1]. Оптические свойства металлических наночастиц и наноструктур обусловлены не только оптическими свойствами составляющих их атомов, но также поверхностным плазмонным резонансом (ППР) в области оптических частот, характерным для объектов такого рода. Именно ППР обуславливает высокую эффективность рассеяния и поглощения света наночастицами и наноструктурами [2].

Частота ППР сильно зависит от размеров и формы наноструктур [2,3], кроме того, рассеяние света на плазмонно-резонансных структурах позволяет изменять поляризацию [4] и степень когерентности [5, 6] световых полей. Использование влияния ППР на когерентность оптических полей, взаимодействующих с наночастицами и наноструктурами, открывает новые возможности для создания оптических молекулярных сенсоров и оптических наноплазмонных антенн, разработки методов визуализации наноструктур и нанокластеров [7]. Кроме того, это явление представляет значительный интерес в фундаментальном аспекте [8, 9].

В последнее время с появлением всё более совершенных датчиков изображения детекторов и цифровых схем стало возможным изучать рассеивание света на наноструктурах и субволновых частицах и их комплексах [10]. Целью данной работы является разработка метода оценки пространственной когерентности световых полей с использованием схемы интерферометра Рэлея с цифровым датчиком изображения. В рамках данной работы нами рассмотрены основные проблемы использования цифрового датчика изображения для измерения контраста интерференционных полос на примере измерения пространственной когерентности излучения, испускаемого тепловым источником света.

Материалы и методы

Экспериментальная установка представляет собой интерферометр Рэлея (рис.1). В качестве источника света используется лампа накаливания. Свет от нити лампы собирается конденсором в плоскости диафрагмы диаметром 100 мкм.

Далее по ходу лучей находится диафрагма с круглыми отверстиями диаметром 1 мм каждое. Отверстия просверлены в пластинах, которые закреплены на подвижке, благодаря чему имеется возможность контролируемо раздвигать отверстия с точностью (0,1 мм). Щель, образуемая при раздвигании пластин, закрывается тонкой полоской чёрной бумаги. Пройдя через отверстия, свет фокусируется при помощи собирающей линзы с фокусным расстоянием 100 мм, которая формирует изображение освещенной конденсором диафрагмы. В результате интерференции световых пучков, прошедших через отверстия в раздвижных пластинах, изображение имеет вид интерференционной картины, показанной на рис. 2. Интерференционная картина регистрируется при помощи микроскопа, состоящего из объектива, цилиндрического тубуса и цифровой монохромной КМОП камеры DCC1545M (Thorlabs, Германия) разрешением 1280 x 1024 пикселей. Камера подключается через интерфейс USB 2.0 к персональному компьютеру, при помощи которого осуществляется отображение и обработка интерференционной картины.

Цифровая камера разбивает поле зрения на одинаковые области, расположенные в виде прямоугольного раstra. Каждая такая область, называемая пикселем, соответствует одной точке цифрового изображения. Монохромное цифровое изображение представляет собой таблицу числовых значений, каждое из которых соответствует средней интенсивности света в пределах одного пикселя. Числовые значения, определяющие интенсивность света в каждой точке цифрового изображения, вообще говоря, нелинейно зависят от интенсивности света, регистрируемого датчиком изображения. Характер этой зависимости, называемой передаточной функцией, определяется во многом конструкцией датчика изображения и режимом его работы. Линейность передаточной функции датчика изображения имеет критическое значение для определения контраста интерференционных полос путем измерения интенсивности света в различных точках.

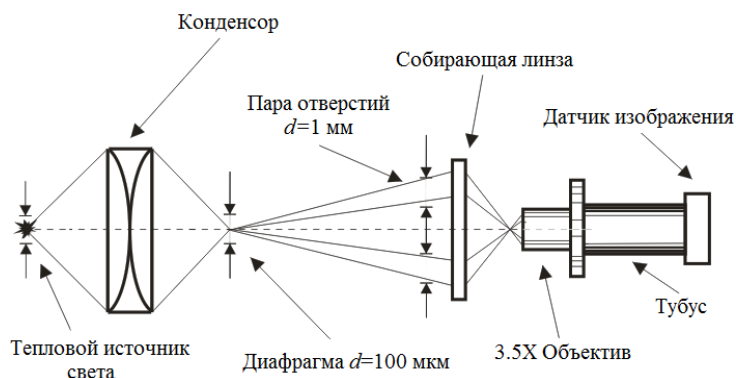


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для оценки пространственной когерентности излучений теплового источника света

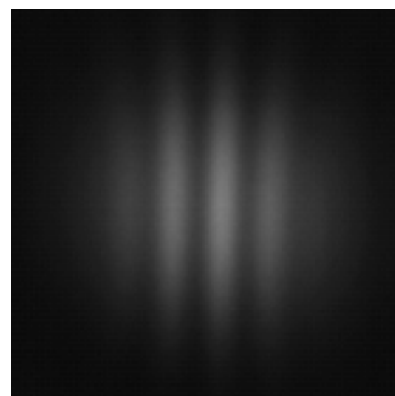


Рис. 2. Интерференционная картина. Расстояние между отверстиями 3,5 мм. Период полос 15 мкм

В рамках данного исследования нами была разработана методика оценки передаточной характеристики датчика изображения, основанная на освещении исследуемого датчика изображения световым пучком известной мощности. Для регулировки мощности нами использовался прямоугольный градиентный фильтр, склеенный из двух треугольных призм разной оптической плотности гипотенузными плоскостями друг к другу. Фильтр помещался перед источником света на подвижке. Измерение интенсивности света осуществлялось при помощи измерителя мощности лазерного излучения Laser Power Meter 815C (Newport Corp, США). Результаты измерений мощности излучения сопоставлялись со средним числовым значением интенсивности изображения, зарегистрированного цифровой камерой. Измерения выполнялись несколько раз при различных значениях параметра гамма в настройках цифровой камеры. Яркость пикселя на экране монитора можно считать пропорциональной $I \sim K^\gamma$, где I — яркость пикселя на экране дисплея, K — численное значение цвета, а γ — показатель гаммы [11]. Для измерения передаточной функции датчика изображения использовалась программа, разработанная нами в среде программирования LabView 8.5 (National Instruments, США).

После того как было установлено влияние на результаты эксперимента различных значений величины гаммы и проверена линейность имеющегося датчика изображения, нами была выполнена серия экспериментов по оценке радиуса когерентности излучения теплового источника света.

Программа захвата и обработки изображения для измерения контраста интерференционных полос также была разработана и написана в среде программирования LabView. Контраст интерференционных полос вычислялся по формуле [12]:

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}, \quad (1)$$

где V – контраст интерференционных полос, а I_{\min} и I_{\max} – максимум и минимум интенсивности света. Как известно, измерения контраста интерференционных полос в интерферометре Рэлея позволяют определить угловой размер источника света [12]:

$$\psi = \frac{\lambda}{d}, \quad (2)$$

где ψ – угловой размер источника, λ – длина волны, а d – расстояние между отверстиями, при котором видность интерференционных полос обращается в нуль, соответствующее радиусу когерентности излучения источника света. Теоретический расчёт радиуса когерентности осуществлялось по формуле [12]:

$$\rho_c = \frac{\lambda R}{D}, \quad (3)$$

где ρ_c – радиус пространственной когерентности, R – расстояние между источником света и отверстиями, D – диаметр источника. Площадь когерентности [12]:

$$\Delta A \sim \frac{R^2 \lambda^2}{S}, \quad (4)$$

где S – площадь источника света.

Результаты и их обсуждение

На рис.3 представлены результаты измерений передаточной функции датчика изображения. По оси ординат на графике отложены значения интенсивности от 0 до 255, а по оси абсцисс – мощность светового потока от лампы накаливания. Отсутствие точек ниже 7 мкВт обусловлено недостаточной чувствительностью датчика изображения.

График зависимости контраста интерференционных полос от расстояния между подвижными отверстиями показан на (рис.4). Вертикальная пунктирная линия соответствует расчетному значению радиуса когерентности в условиях данного эксперимента: расстояние от источника света до диафрагмы $R = 1$ м; средняя длина волны $\lambda = 500$ нм; диаметр отверстий $d = 1$ мм; диаметр диафрагмы $D = 100$ мкм.

В результате выполненных исследований нами было установлено, что нелинейность передаточной функции датчика изображения сильно влияет на контраст зарегистрированной

интерференционной картины и является источником систематической ошибки при оценке радиуса пространственной когерентности излучения. Для устранения данной ошибки нами была разработана методика проверки линейности датчика изображения, а также соответствующее оборудование и программное обеспечение. В рамках данной работы нами было установлено, что используемый нами датчик изображения имеет практически линейную передаточную функцию при значении параметра γ , равном единице (см. рис.3).

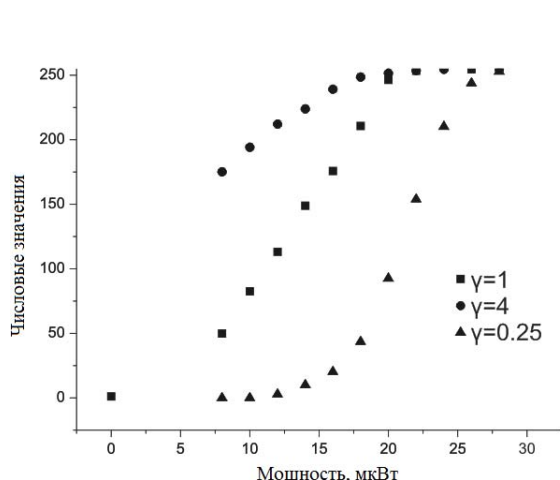


Рис. 3. График демонстрирует влияние гаммы на линейность полученных результатов

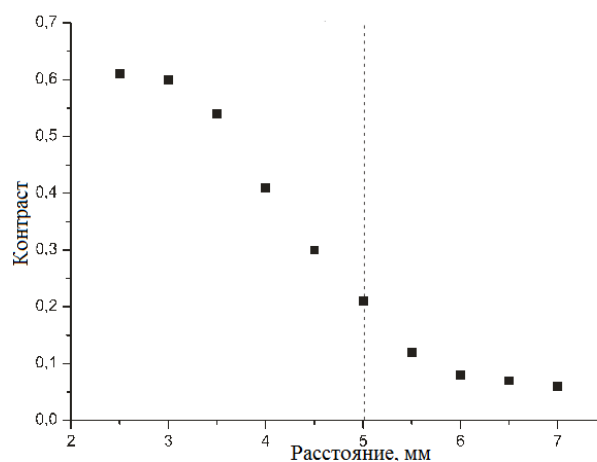


Рис. 4. График зависимости контраста интерференционных полос от расстояния между отверстиями диаметра 1 миллиметр. Пунктиром обозначено расчётное значение радиуса когерентности

Используемая оптическая система чувствительна к aberrациям. При помещении перед собирающей линзой одиночного отверстия наблюдается диск Эйри. Диск будет иметь идеально круглые очертания при положении отверстия строго по центру собирающей линзы. При смещении отверстия относительно центра оптической оси мы будем наблюдать изменение геометрии диска Эйри по направлению смещения отверстия. Интерференционные полосы также деформируются по вертикали, при отклонении отверстий от оптической оси вверх или вниз, и по горизонтали, при их раздвижении, или смещении влево или вправо. При этом видимый контраст полос несколько изменится.

Третья трудность сопряжена с изготовлением круговых апертур. Сложно высверлить два отверстия на краях различных пластин таким образом, чтобы при их совмещении между отверстиями не было зазора. При раздвижении отверстий образуется просвет, который необходимо закрывать. В настоящее время данная проблема решается перекрытием зазора любым непрозрачным материалом. Однако измерение малых площадей когерентности в дальнейшем может потребовать иного, более эффективного решения, например, используя методы.

Используемый тепловой источник малого углового размера имеет недостаточно высокую яркость и наблюдение интерференционной картины даже в белом свете требует использования максимально возможной экспозиции датчика изображения. Недостаточная чувствительность датчика изображения и нехватки мощности источника света не позволяют ограничить ширину спектра интерференционными светофильтрами. Для решения этой проблемы в дальнейшем следует модифицировать разработанную нами экспериментальную установку на основе интерферометра Рэлея или использовать другие методы измерения радиуса пространственной когерентности.

Заключение

В результате выполнения данной работы были проанализированы особенности измерения пространственной когерентности световых полей при помощи интерферометра Рэлея, оснащенного цифровым полупроводниковым датчиком изображения. Установлено влияние нелинейности передаточной функции датчика изображения на результаты измерения контраста интерференционных картин. Разработана методика измерения передаточной функции датчика изображения и программное обеспечение для автоматизации процедуры измерений. Нами также были разработаны экспериментальная установка и программное обеспечение, предназначенные для измерения радиуса пространственной когерентности световых полей. Разработанное оборудование и программное

обеспечение были успешно испытаны с использованием теплового источника света. Полученные результаты имеют большое значение для разработки новых методов исследования когерентности оптических полей, формирующихся при взаимодействии светового излучения с наночастицами и наноструктурами.

Список литературы

1. Tsampoula X., Taguchi K., Čižmár T. et al. // Optics Express. 2008. Vol.16, № 21. P.17007–17013
2. Jain P. K., Lee K. S., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol.110, № 14. P. 7238–7248.
3. Jain P. K., Huang W., El-Sayed M. A. // Nano Letters. 2007. Vol. 7, № 7. P. 2080–2088.
4. Kottmann J. P., Martin O. J. F., Smith D. R., Schultz S. // New J. Phys. 2000. Vol.2, № 27. P.1–27.
5. Gbur G., Schouten H. F., Visser T. D. et al. // Opt. Lett. 2007. Vol. 32, № 5. P. 22 – 25.
6. Gan C. H., Gbur G., Visser T. D. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol.98. P.043908.
7. Elizabeth A. Dobisz, Louay A. Eldada // Proc. SPIE. 2011. Vol. 8102. P.810206.
8. Di Lorenzo Pires H., Woudenberg J., Van Exter M. P. // JOSA A. 2010. Vol. 27, № 12. P. 2630–2637.
9. Lahiri M., Wolf E. // Opt. Lett. 2011. Vol. 36, № 13. P.56–63.
10. Федосов И. В., Нефедов И. С., Хлебцов Б. Н. и др. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т.107, № 6. С. 895–902.
11. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2005. 1072 с.
12. Мандель Л., Вольф Э. Оптическая когерентность и квантовая оптика. М.: Физматлит, 2000. 896 с.

Цифровая голографическая интерферометрия деформаций упругого прогиба поверхности в окрестности контакта двух объектов

П. В. Рябухо, О. А. Перепелицына, В. П. Рябухо, П. К. Плотников

Разработана оптическая установка для записи цифровой безлинзовой фурье-голограммы сфокусированного изображения и исследования деформации объекта с вертикальным вектором направления смещений. Исследованы деформации упругого прогиба поверхности плоского объекта под действием силы тяжести в окрестности контакта двух тел. Получены экспериментальные данные поля нормальных смещений поверхности в зависимости от приложенных усилий.

Голографические интерференционные измерения позволяют определять поле микродеформаций объектов – деталей и целых конструкций с гладкой и рассеивающей поверхностью с субмикронной точностью [1,2]. В этих измерениях реализуется сравнение измеряемой величины смещения с длиной волны лазерного излучения, которая используется в качестве меры длины. Применение для записи голограмм высокоразрешающих цифровых матричных фотоприемников – ПЗС- или КМОП-матриц, предопределяет новые функциональные возможности для голографических интерференционных измерений микросмещений рассеивающих объектов с использованием численной компьютерной обработки цифровых голограмм и восстановления в численном виде пространственного распределения комплексной амплитуды оптического поля изображения исследуемого объекта [1,3]. Компьютерная обработка цифровых голограмм позволяет не только реконструировать в численном виде процессы формирования интерференционных изображений, имеющих место в обычной (аналоговой) голографической интерферометрии, но и предоставляет новые практически важные возможности для определения смещений и деформации реальных объектов с субмикронной точностью, в частности путем использования многоэкспозиционной записи цифровых голограмм и реализации процедур численного вычитания восстановленных комплексных амплитуд оптических полей, соответствующих различным деформационным состояниям объекта.

В настоящей работе представлены результаты применения метода цифровой голографической интерферометрии для решения задачи упругого прогиба поверхности в области контакта двух тел под действием нормальной к поверхности силы тяжести одного из контактирующих тел. Разработаны схемные решения для записи цифровых голограмм сфокусированного изображения горизонтальной поверхности объекта, методики нагружения контролируемого объекта и обработки интерферограмм микродеформаций поверхности с целью определения поля микроперемещений поверхности в окружении области контакта поверхностей.

Основная цель исследований заключается в разработке метода определения формы прогиба поверхности объекта в области его контакта с другим объектом под действием сил нормального давления со стороны этого объекта с учетом форм поверхностей контактирующих объектов. Эта задача в полной мере может быть решена с использованием оптических средств измерения только при

доступности для освещения и наблюдения отраженного оптического излучения всей области контакта тел. Для этого одно из контактирующих тел должно быть прозрачным для оптического излучения.

В настоящей работе экспериментально исследованы упругие деформационные смещения поверхности тела в окрестностях контакта двух непрозрачных тел под действием нормального давления со стороны одного из тел (рис.1). Методом цифровой голографической интерферометрии определялось поле микроперемещений $\vec{g}(x, y)$ поверхности в окрестности контакта с другим телом под действием сил нормального давления со стороны второго тела.

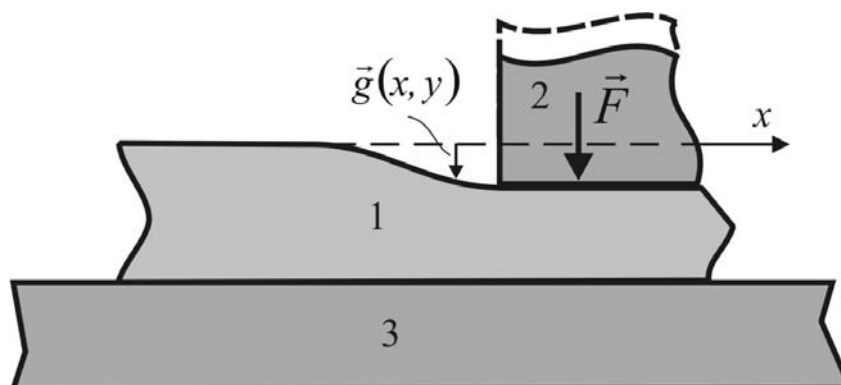


Рис. 1. Деформация $\vec{g}(x, y)$ плоской поверхности объекта под действием сил нормального давления в окрестностях контакта с другим телом:
1 – объект; 2 – фронт падающей волны; 3 – подложка

На рис. 2 представлена разработанная схема записи цифровых голограмм сфокусированного изображения горизонтальной поверхности контролируемого объекта в окрестностях деформирующего контакта с другим объектом. Источником излучения служил He-Ne лазер с длиной волны 632 нм. Цифровые голограммы записывались с помощью ПЗС-камеры (CCD) (VS-СТТ-259, матрица ICX 25 SAL, межпиксельное расстояние $\Delta x \approx 6,6$ мкм, $\Delta y \approx 6,3$ мкм, полное число пикселей матрицы 752x582). Деление лазерного пучка на опорный и предметный осуществлялось по волновому фронту с помощью зеркала М2. Поверхность исследуемого объекта S с помощью зеркала М3 освещалась по нормали к поверхности коллимированным пучком. Рассеянное поверхностью объекта лазерное излучение с помощью поворотного зеркала М3 и фотообъектива PhO направлялось на матрицу ПЗС-камеры, где формировалось изображение поверхности объекта. Сферическая опорная волна формировалась с помощью линзы L2 и направлялась на матрицу поворотным зеркалом М6. Угол падения опорного пучка на матрицу устанавливался таким, чтобы полосы интерференции опорной и объектной волн разрешались матрицей фотодетекторов. При этом размер апертурной диафрагмы AD фотообъектива устанавливался таким, чтобы спеклы объектного поля также разрешались матрицей фотодетекторов.

Поле микроперемещений $\vec{g}(x, y)$ деформируемой поверхности определялось по цифровым голографическим интерферограммам, формируемым в результате численной обработки цифровых голограмм, записанных при различных деформационных состояниях исследуемой поверхности, т.е. при различных деформирующих нагрузках. Процедура численной обработки голограмм состояла: (1) в фурье-преобразовании цифровой голограммы, (2) фильтрации пространственного спектра голограммы, в результате которой выделялась комплексная амплитуда спектра поля изображения объекта (рис. 3), (3) фурье-преобразовании отфильтрованного фрагмента спектра и получении в численном виде комплексной поля изображения объекта.

Вычитание комплексных амплитуд изображений, соответствующих различным состояниям объекта, формирование числовой матрицы квадрата модуля этой разности и визуализация этой матрицы в виде цифрового изображения позволяло получить изображение с системой интерференционных полос, отражающих поле микроперемещений $|\vec{g}(x, y)|$ исследуемой поверхности (рис. 4).

Исследуемым объектом (1 на рис. 1) служила листовая вакуумная резина толщиной 6 мм, на исследуемую поверхность которой наклеена тонкая алюминиевая фольга толщиной 10 мкм для увеличения коэффициента отражения деформируемой поверхности резины. Резина была наклеена на

стальную металлическую пластину (3 на рис. 1). В качестве деформирующего объекта (2 на рис. 1) использовался металлический диск толщиной 2 мм и диаметром 10 мм (на интерферограммах рис. 4 изображение сегмента диска располагается вдоль правой стороны кадра и его граница обозначена пунктирной линией).

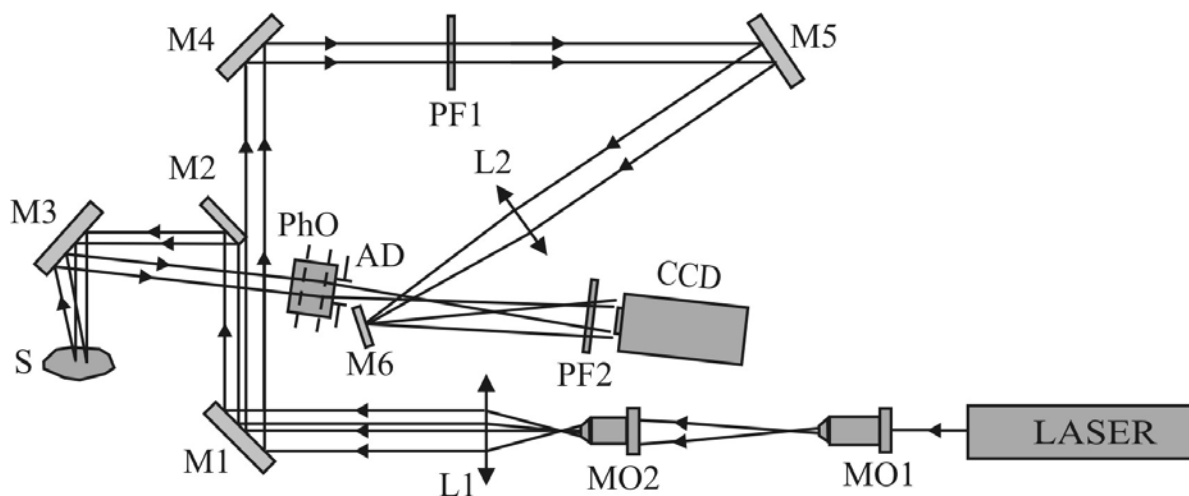


Рис. 2. Схема экспериментальной установки записи цифровых голограмм сфокусированного изображения горизонтально расположенной поверхности объекта: LASER – He-Ne лазер, MO1 и MO2 – микрообъективы, L1 – коллимирующая линза, M1-M7 – поворотные зеркала, PhO – фотообъектив, AD – апертурная диафрагма объектива, CCD – ПЗС-камера, PF1 и PF2 – поляризационные светофильтры, L2 – фокусирующая линза в опорном пучке света

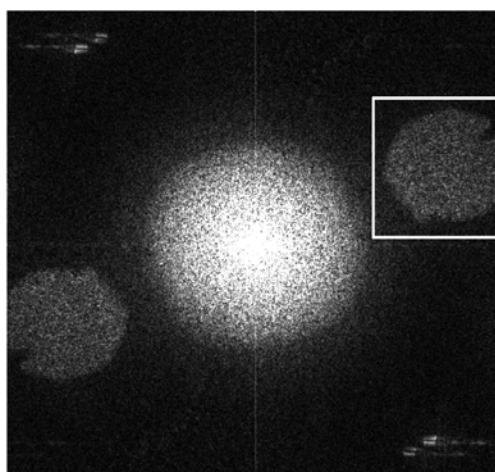


Рис. 3. Пространственный спектр цифровой голограммы и окно выделения спектра комплексного объектного поля

На рис. 4 приведены цифровые голографические интерферограммы, формируемые на основе экспериментальных данных с использованием вышеописанной процедуры.

Распределение градаций серого $I(x, y)$ в цифровом интерференционном изображении в некотором приближении может быть представлено в виде

$$I(x, y) = 2I_1(x, y)[1 - \mu(g(x, y))\cos(\Delta\varphi_{12}(x, y))], \quad (1)$$

где $I_1(x, y)$ – распределение градаций серого в отдельном (не суммарном) изображении, которое носит спекл-модулированный характер в силу рассеяния лазерного излучения на поверхности объекта; $\Delta\varphi_{12}(x, y)$ – разность фаз комплексных амплитуд изображений, возникновение которой обусловлено микроперемещениями поверхности $\vec{g}(x, y)$, $\mu(g(x, y))$ – коэффициент, устанавливающий степень взаимной корреляции комплексных амплитуд изображений, зависящий от величины смещения g точек поверхности и определяющий фактически контраст интерференционных полос в разностном изображении.

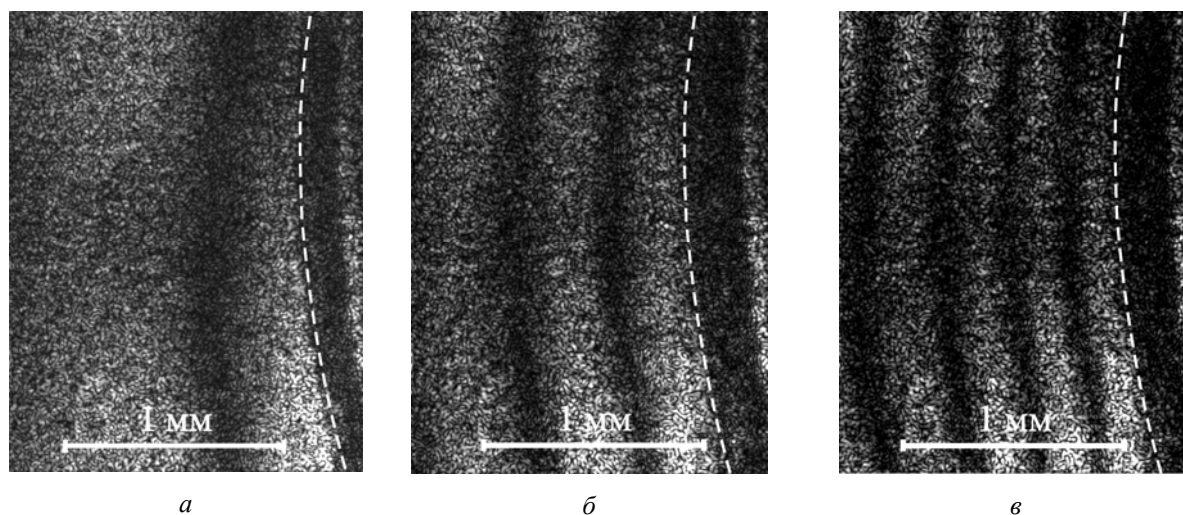


Рис. 4. Цифровые голографические интерферограммы прогиба поверхности в окрестностях деформирующего контакта двух объектов при различных величинах силы F нормального давления:
 $a - F \approx 5 \cdot 10^{-2}$ Н; $b - F \approx 10 \cdot 10^{-2}$ Н; $c - F \approx 15 \cdot 10^{-2}$ Н

Разность фаз $\Delta\varphi_{12}(x, y)$ связана с величиной перемещения $\vec{g}(x, y)$, длиной волны λ и направлениями освещения \vec{i}_n и наблюдения \vec{i}_o поверхности объекта следующим выражением (рис. 5):

$$\Delta\varphi_{12}(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{g}(x, y) (\vec{i}_o - \vec{i}_n) . \quad (2)$$

При освещении в направлении нормали к поверхности и нормальных деформациях (см. рис. 5) из (1) и (2) получается система уравнений для темных и светлых интерференционных полос на восстановленном разностном изображении поверхности

$$g(x, y)(1 + \cos\alpha) = m(x, y)\lambda , \quad (3)$$

где $m(x, y)$ – порядок интерференционных полос: $m = 1, 2, 3, \dots$ для середины темных и $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ для середины светлых полос.

Уравнение (3) позволяет, устанавливая порядок интерференции $m(x, y)$ для различных точек (x, y) поверхности, определить поле нормальных деформационных перемещений $g(x, y)$ этой поверхности. На рис. 6 представлены кривые перемещений $g(x)$ в окрестностях деформирующего контакта двух объектов (см. рис. 1), полученные путем обработки с использованием уравнений (3) цифровых голографических интерферограмм, приведенных на рис. 4.

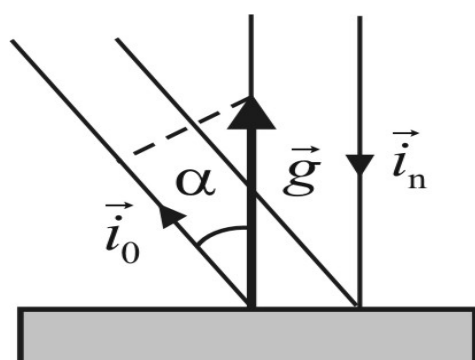


Рис.5. Определение фазового сдвига $\Delta\varphi_{12}(x, y)$ объектной волны в результате нормальных смещений поверхности: \vec{i}_n – единичный вектор направления освещения поверхности, \vec{i}_0 – единичный вектор рассеянного света в направлении голографической регистрации объектного поля

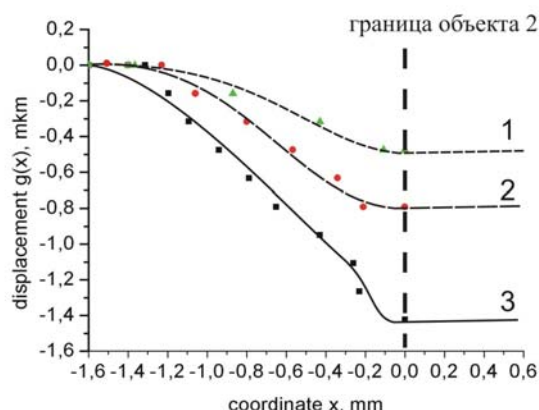


Рис. 6. Графики упругого прогиба поверхности объекта в окрестностях деформирующего контакта с другим объектом при различных силах нормального давления: 1 – $F \approx 5 \cdot 10^{-2}$ Н; 2 – $F \approx 10 \cdot 10^{-2}$ Н; 3 – $F \approx 15 \cdot 10^{-2}$ Н

Голографические интерферограммы и кривые деформаций $g(x)$ в окрестностях контакта объектов показывают возможность экспериментального определения поля микроперемещений деформируемой поверхности в диапазоне субмикронных величин, профиль прогиба поверхности и, соответственно, протяженность области деформаций в окрестностях контакта. Эти параметры деформационного контакта двух тел имеют исключительно важное значение для определения закономерностей механического взаимодействия тел и определения возникающих сил трения.

Авторы выражают благодарность С.А. Савоину за помощь в экспериментах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-01-00340-а).

Список литературы

1. Kreis T. Handbook of Holographic Interferometry. Optical and Digital Methods. Wiley-VCH, 2005. 547 p.
2. Джоунс Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия. М.: Мир, 1986. 328 с.
3. Schnars U., Jueptner W. Digital holography. Springer Verlag, 2004. 164 p.
4. Гуров И. П. // Науч.-техн. вестн. СПбГУ ИТМО. 2005. Вып.21. С.5–20.

Интерференционная микроскопия в частично когерентном свете с обработкой изображений методом цифровой голографии

С. А. Савоин, В. В. Лычагов, В. П. Рябухо

Выполнен анализ интерференционных изображений с помощью голографического метода при обработке интерферограмм, получаемых методами интерференционной микроскопии.

Классическая интерференционная микроскопия

Для выявления пространственного распределения неоднородностей фазового объекта, визуализации соответствующих фазовых возмущений применяют интерференционные методы микроскопии. В таких методах фазовая модуляция объектной волны проявляется в сложной картине интерференционных полос, которая накладывается на изображение объекта.

Метод интерференционной микроскопии состоит в том, что каждый луч раздваивается, входя в микроскоп. Один из полученных лучей направляется сквозь наблюдаемый объект, другой — мимо него по той же или дополнительной оптической ветви микроскопа. В окулярной части микроскопа оба луча вновь соединяются и интерферируют между собой.

Основным прибором [1], использующим интерферометрический принцип при исследовании прозрачных микрообъектов, является широко известный микроинтерферометр Линника МИИ-4 (рис. 1).

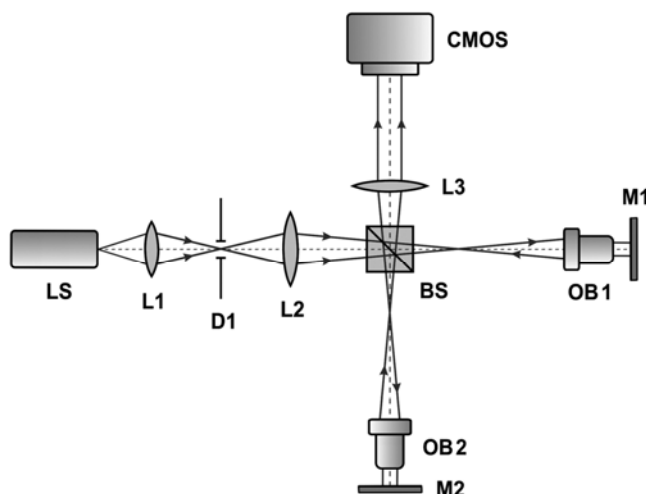


Рис.1 Оптическая схема микроинтерферометра Линника:
 LS – осветитель; L1,L2,L3 – линзы; D1 – диафрагма;
 BS – светоделитель; OB1,OB2 – микрообъективы; M1 – поверхность
 с исследуемым микрообъектом; M2 – опорное зеркало; CMOS – КМОП-камера

Интерференционная микроскопия не предоставляет жёстких требований к когерентности освещающего источника, позволяет проводить исследования в частично когерентном свете. Интерферометр Линника дает возможность наблюдать прозрачные и бесцветные объекты, пригоден для изучения живых тканей и клеток.

Общим недостатком интерференционной микроскопии является сложность в интерпретации получаемых интерферограмм. Оценка фазового возмущения проводится путём анализа структуры интерференционных полос. В случае отсутствия внешнего возмущения интерференционная картина представляет собой параллельные прямые линии равной толщины. Возмущение приводит к искривлению интерференционной картины в соответствии с профилем распределения показателя преломления в микрообъекте. При исследовании объектов с пространственно сложной фазовой структурой становятся доминирующими проблемы качественной и количественной интерпретацией формирующихся интерференционных картин со сложным рисунком полос.

Другим недостатком микроинтерферометра Линника является относительно малая частота интерференционной структуры, которая определяется углом схождения θ опорной и объектной волн:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin \theta}, \quad (1)$$

где Λ – пространственный период интерференционных полос.

Увеличение угла схождения опорного и объектного лучей ограничивается геометрией микроинтерферометра, при больших углах происходит выход опорного луча из оптической схемы.

Большой период интерференционных полос приводит к тому, что на микрообъект приходится ограниченное число полос. Например, при интерференционном исследовании группы клеток эритроцитов взрослого человека, средний размер которых составляет 7–7.5 мкм [2], на 1 клетку приходится всего 2–3 полосы. Это не позволяет однозначно трактовать интерференционную картину и, следовательно, определять профиль фазового возмущения.

Использование низкокогерентного излучения в качестве освещающего источника приводит к сильной локализации интерференционных полос, что ещё более усложняет процесс идентификации объектов на интерферограмме.

Голографическая обработка интерферограмм

Интерферограммы, получаемые методами интерференционной микроскопии, можно рассматривать как частный случай голограммы. Они представляют собой голограмму сфокусированного изображения исследуемого фазового объекта в поле опорной волны, прошедшей через эталонное плечо микроинтерферометра. Следовательно, восстановление исследуемого объектного поля, определение его

фазовых параметров можно выполнять, используя принципы голографического восстановления волновых полей. Реализация данного подхода в фазовой микроскопии основана на применении принципов и техники цифровой голографии и компьютерной обработки цифровых интерферограмм-изображений исследуемого объекта.

Восстановление объектного поля с голограммы и формирование изображения объекта в голографии происходит в результате дифракции восстанавливающей волны на голограмме, дифракционного распространения восстановленного поля, его пространственно частотной фильтрации и дифракционного распространения отфильтрованного поля. Эти процессы могут быть реализованы в численном виде в цифровой голографии при использовании схем записи голограмм сфокусированного изображения [3,4].

При подобном подходе существует возможность применения к спектру интерферограммы метода пространственно-частотной фильтрации, для выделения пространственных частот спектра, соответствующих объектному полю (рис.2).

Исходная цифровая интерферограмма подвергается дискретному двумерному фурие-преобразованию. В результате преобразования получаем комплексный фурие-массив, представляющий собой спектр пространственных частот голограммы. К фурие-спектру применяется процедура пространственной фильтрации, для выделения пространственных частот, соответствующих объектному полю. Вторичное фурие-преобразование отфильтрованной области пространственного спектра позволяет в численном виде получить распределение комплексной амплитуды поля изображения исследуемого объекта [5,6].

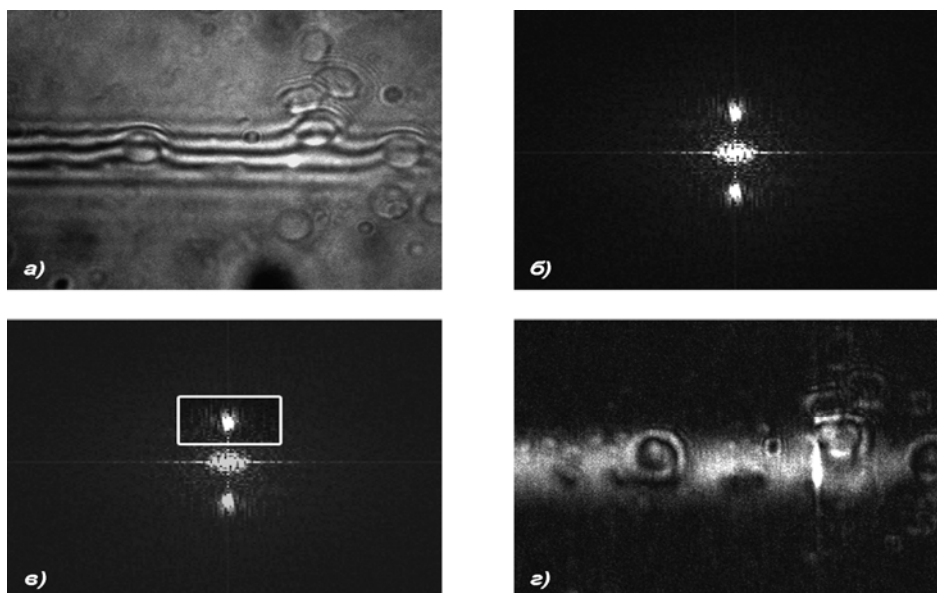


Рис. 2. Применение голографического подхода при обработке интерферограмм:
a – исходная интерферограмма; *б* – спектр пространственных частот интерферограммы;
в – пространственно-частотная фильтрация;
г – восстановленное с интерферограммы изображение эритроцитов

Комплексный массив распределения фаз в объектном поле позволяет решить задачу визуализации фазовых объектов. Такие объекты описываются трехмерным пространственным распределением показателя преломления $n(x, y, z)$, с которым связаны плотность, температура, концентрация и другие физические параметры объекта.

Напрямую измеряемым в эксперименте параметром фазового микрообъекта является оптическая разность хода (ОРХ) однозначно связанная с соответствующей разностью фаз [7]:

$$\Delta(x, y) = \frac{\lambda}{2\pi} \Delta\varphi_{Obj}(x, y). \quad (2)$$

ОРХ является интегральной характеристикой и представляет собой интеграл от функции распределения показателя преломления вдоль луча. Двумерное распределение оптической разности хода, вычисленное вдоль набора параллельных лучей, задаёт фазовое изображение микрообъекта (рис. 3,4).

По выборке значений оптической разности хода можно восстановить трёхмерное пространственное распределение показателя преломления $n(x,y,z)$, и вычислить производные характеристики от этих величин: концентрацию, плотность, морфологические и морфометрические характеристики микрообъекта (объем, средний радиус, площадь клетки и т.д.).

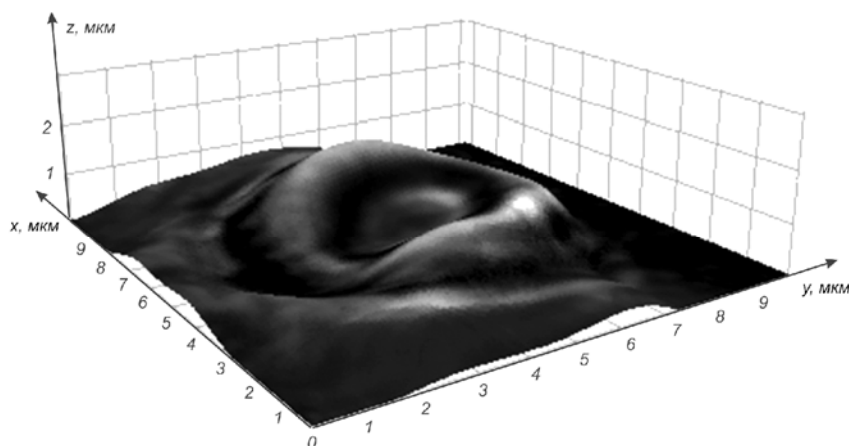


Рис.3. Профиль поверхности одиночного эритроцита

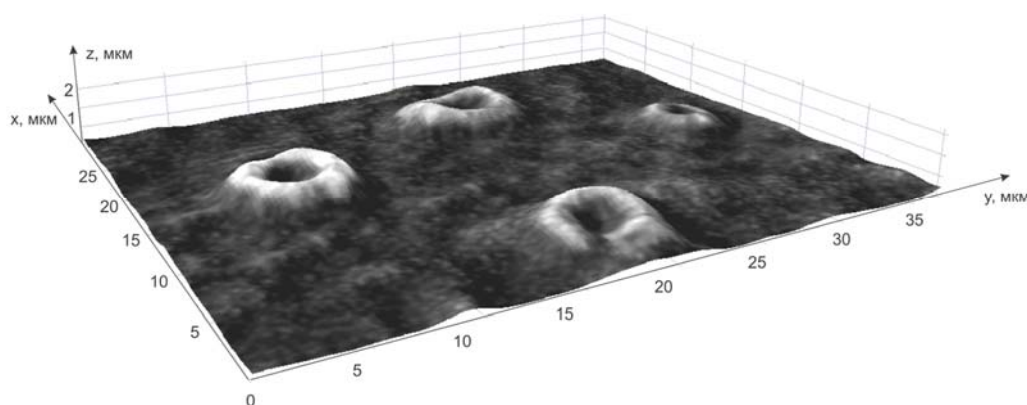


Рис.4. Профиль поверхности группы эритроцитов

Заключение

Применение голографического метода при обработке интерферограмм, получаемых методами интерференционной микроскопии, предоставляет новые возможности качественного и количественного анализа интерференционных изображений. При этом сложная фазовая модуляция объектной волны представляется в численном виде, что меняет подходы к интерференционному исследованию микрообъектов. Оптимальная реализация предлагаемого метода обеспечивается применением специализированных голографических схем записи.

Список литературы

1. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий: справочник: в 2 т. / под ред. В. В. Клюева. М.: Машиностроение, 2006. 488 с.
2. Покровский В. М., Коротько Г. Ф. Физиология человека. Т.1. М.: Медицина, 1997. 447 с.
3. Schnars U., Jueptner W. Digital holography. Springer Verlag, 2004. 164 p.
4. Кларк Э. Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов М.: Техносфера, 2007. 376 с.
5. Абрамов А. Ю., Савонин С. А., Диков О. В. и др. // Вопросы прикладной физики. 2010. Вып.17. С.54–59.
6. Савонин С. А., Абрамов А. Ю., Рябухо В. П. // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2010/ под ред. проф. Д. А. Усанова. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2010. С.157–160.
7. Бекетова А. К., Белозеров А. Ф., Березин А. Н. Голографическая интерферометрия фазовых объектов. Л.: Наука, 1979. 232 с.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ

Кристалличность мишени и вторично-ионный фотоэффект

А. Г. Роках

Представленные результаты исследований вторично-ионного эффекта являются лекцией, прочитанной на международной конференции «SFM- 2011». Исследования вторично-ионного фотоэффекта, выполненные в Саратовском государственном университете, проводились на поликристаллической [1] и аморфной мишенях [2]. Для полноты картины необходимо выполнить исследования ВИФЭ на монокристаллической мишени. Такие исследования были нами проведены. Сравнение вторично-ионного фотоэффекта на аморфной, поли- и монокристаллической мишени и является целью настоящей статьи. Такое сравнение, наряду с выявлением общих закономерностей, показало необходимость дальнейшего исследования ВИФЭ на всех трех видах мишеней, о чем сообщается ниже.

ВИФЭ на структуре SiO-GaAs

Исследуемая мишень, как уже сообщалось [2], представляла собой аморфную пленку монооксида кремния толщиной 90 нм, нанесенную термическим испарением на монокристаллическую пластину из низкоомного арсенида галлия. Такая мишень обнаруживала ВИФЭ при освещении белым светом галогеновой лампы мощностью 90 или 60 Вт. Использование лампы накаливания со стеклянной колбой не обнаружило вторично-ионного фотоэффекта. Ионное распыление проводилось на совмещенном оже- и масс-спектрометре марки Perkin-Elmer PHI SAM 4300.

Полный профиль травления (распыления) пленки SiO положительными ионами аргона представлен на рис. 1. Из рисунка видно, что в конце травления пленки монооксида кремния проявляется увеличение выхода вторичных ионов кремния, причем выход ионов утрачивает чувствительность к свету.

Затем начинается травление арсенида галлия, которое не проявляет зависимости от освещения, поскольку арсенид галлия был сильно легированным и, следовательно, уже обладал высокой концентрацией носителей заряда (электронов), которую освещение повысить практически не могло, хотя на границе раздела двух фаз и можно ожидать особенностей, которые пока мы не обнаружили.

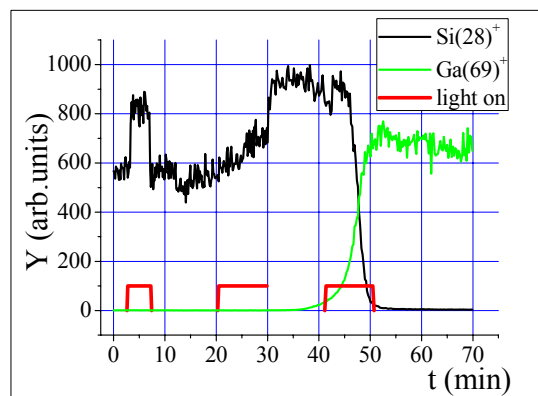


Рис. 1. Профиль вторичных ионов Si⁺ и Ga⁺ из структуры SiO-GaAs в темноте и при освещении

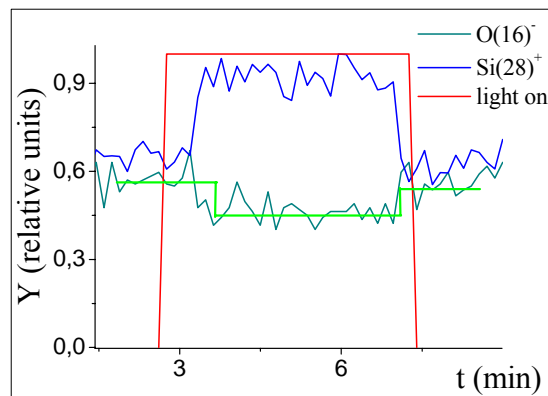


Рис. 2. Выход вторичных ионов кислорода и кремния из SiO при освещении в относительных единицах

Наряду с кремнием зависимость от освещения показал кислород в виде отрицательных вторичных ионов (рис. 2). На этом рисунке результаты приведены в относительных единицах. Заметим, что в одинаковых «абсолютных» единицах выход ионов кислорода во много раз меньше выхода ионов кремния, что на совмещенном рис. 1 не удалось показать.

Электронно-микроскопические и фотолюминесцентные исследования структуры SiO-GaAs

Поскольку в наших предыдущих исследованиях ВИФЭ коррелировал с фотопроводимостью или люминесценцией мишени, нам хотелось убедиться в их наличии на аморфной пленке монооксида. Однако исследовать фотопроводимость тонкой пленки диэлектрика на низкоомной подложке было затруднительно, поэтому мы попытались обнаружить люминесценцию монооксида кремния.

Исследование фотолюминесценции проводилось при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм на установке Integra Spectra. Результаты исследования представлены на рис. 3.

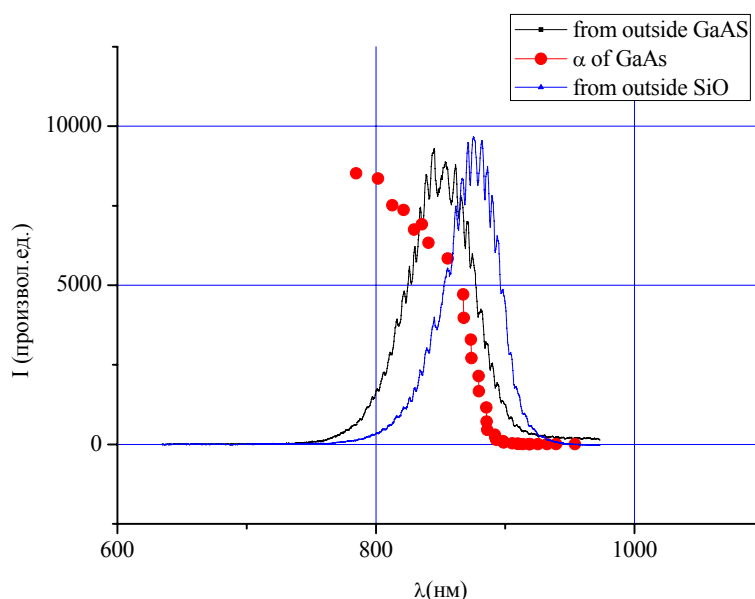


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции структуры SiO-GaAs

Облучение светом лазера производилось как со стороны слоя монооксида кремния, так и со стороны подложки из арсенида галлия. Спектральный пик люминесценции, возбужденной и снятой со стороны монооксида смещен в длинноволновую сторону, по сравнению с пиком люминесценции со стороны арсенида. Для сравнения приведен край основного поглощения GaAs, взятый из книги [3]. Близость длинноволнового пика люминесценции к краю основного поглощения GaAs позволяет отнести этот пик к люминесценции арсенида галлия, а не монооксида кремния.

Отмеченный сдвиг максимума в длинноволновую сторону позволяет предположить, что люминесценция, измеренная со стороны монооксида кремния, выходит с некоторой глубины подложки из арсенида галлия. Исходя из величины коэффициента поглощения арсенида галлия эту толщину можно оценить в несколько микрон. Такова ориентировочно толщина нарушенного слоя GaAs под пленкой SiO. Сравнивая результаты на рис. 3 с данными рис. 1, можно предположить, что нарушенный слой арсенида галлия не обнаруживает фотолюминесценции, но способствует выходу вторичных ионов, о чем свидетельствует увеличение выхода ионов кремния на границе SiO-GaAs. Поскольку последний мы связывали с увеличенной рекомбинацией, делаем заключение о том, что в нарушенном слое арсенида галлия имеет место безизлучательная рекомбинация, вызывающая локальный разогрев мишени и обусловленное им увеличение выхода вторичных ионов.

Интересно было посмотреть наличие люминесценции при электронном возбуждении (катодолюминесценции). На сканирующем электронном микроскопе марки Tescan Mira II LMU катодолюминесценция со стороны монооксида кремния выглядит так, как это показано на рис. 4.

Правая часть рис. 4 показывает катодолюминесценцию частично протравленного наклонным лучом ионов аргона участка пленки монооксида кремния и окружающего участка ненарушенной травлением пленки монооксида. Мы видим, что частично протравленный участок имеет более слабую катодолюминесценцию, чем фон. В полностью протравленном участке катодолюминесценция совсем исчезает. Этот черный участок принадлежит подложке из арсенида галлия, поверхность раздела которой не обнаруживает катодолюминесценции.

В левой части рис. 4, снятой во вторичных электронах, мы видим, что участок травления наоборот выглядит более ярким, чем ненарушенная часть пленки монооксида. Это изображение формируют вторичные электроны, выходящие из GaAs, который, обладая большим зарядовым числом, чем SiO, дает и больший выход вторичных электронов. Вторичные электроны выходят через слой SiO лишь в лунке травления, где слой оксида более тонок. Ненарушенный ионным травлением слой SiO задерживает вторичные электроны, выходящие из GaAs, и на левой части рис. 4 остается темным. Выход собственных

вторичных электронов из SiO мал вследствие малости среднего атомного номера ($Z=(14+8)/2=11$) монооксида кремния, по сравнению с атомным номером арсенида галлия ($Z=32$).

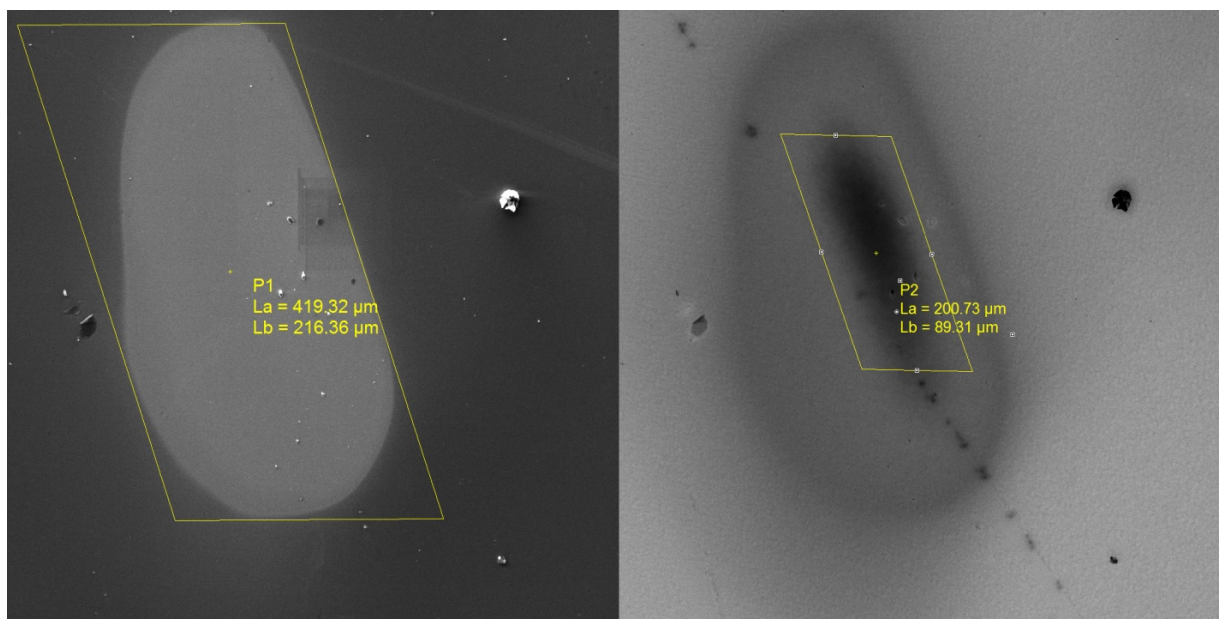


Рис. 4. Частично протравленный участок пленки SiO на подложке из GaAs (SEM HV 20 kV, view field 494,3 microns, SEM MAG 535 *, det SE + CL)

Глубину проникновения электронного пучка можно определить численным интегрированием пространственного распределения потерь энергии ускоренных электронов, вычисленного по методу Спенсера. Так, для сульфида кадмия получено следующее приближенное соотношение:

$$\rho R_E [\text{g/cm}^2] 10^{-5} E^{1.55} [\text{keV}].$$

Здесь ρ – плотность вещества мишени, R_E – пробег, а E – энергия бомбардирующих электронов [4].

Нарушенный слой не оказывает, однако, большого влияния на выход вторичных электронов, по сравнению с объемом, поскольку его атомный номер не должен сильно отличаться от того, что мы имеем в ненарушенном монокристалле.

Отсюда можно сделать вывод, что подложка из арсенида галлия вблизи границы раздела с монооксидом кремния имеет нарушенный слой, обладающий лишь безизлучательной рекомбинацией. Этот слой не обнаруживает вторично-ионного фотоэффекта ни по ионам кремния, ни по ионам галлия (рис. 1) и ответственен за длинноволновый сдвиг фотолюминесценции (рис. 2). Что касается не зависящего от освещения роста выхода ионов Si^+ на границе раздела, то он может быть связан с впадиной потенциального рельефа гетероперехода SiO-GaAs, по аналогии с тем как это имело место в работе [5]. Эта впадина потенциального рельефа, вероятно, более эффективно «накачивается» электронно-дырочными парами, образуемыми первичными ионами, чем светом.

В пользу такого предположения говорит тот факт, что подобный «всплеск» выхода ионов кремния обнаружен нами и на границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ (здесь не приводится). Следует только отметить, что последняя система не обнаруживает ВИФЭ, что связано с невозможностью возбудить электронно-дырочные пары с помощью галогеновой лампы в таком широкозонном диэлектрике как SiO_2 .

Можно дать однако и другое объяснение наблюдавшихся закономерностей проявления фото- и катодолюминесценции структуры SiO-GaAs. Оно связано с тем обстоятельством, что используемый электронный микроскоп имеет два детектора катодолюминесценции с длинноволновой границей 850 и 650 нм. Вышеприведённые рассуждения относятся к детектору с длинноволновой границей 850 нм. Если используется детектор с границей 650 нм, как это оказалось в нашем случае, то краевая люминесценция арсенида галлия не детектируется и поэтому не наблюдается. В такой ситуации приходится возвращаться к полосе фотолюминесценции 890 нм, которая реализуется в эксперименте. В первом объяснении предполагается, что полоса люминесценции 890 нм принадлежит не слою SiO, а арсениду галлия, поскольку близко расположена к краю основного поглощения именно арсенида галлия. Теперь это предпо-

ложение можно уже не делать. Дело в том, что о существовании такой полосы в оксидах кремния говорится в появившейся недавно статье [6]. В этом случае можно считать полосу фотолюминесценции 890 нм относящейся к SiO₂, а не к арсениду галлия. Тогда отпадает надобность в предположении о существовании протяженного нарушенного слоя в GaAs, поэтому объяснение становится более естественным.

Кроме того, становится более понятным, почему аномальный ВИФЭ наблюдается при подсветке галогенной лампой, имеющей более высокую температуру тела накала и кварцевый баллон, и не наблюдается при использовании лампы накаливания со стеклянным корпусом. Действительно, полоса 890 нм должна была бы наблюдаться при обеих подсветках. В чем же разница? Она, по-видимому, в том, что за аномальный ВИФЭ может отвечать краевая люминесценция SiO₂, реализующаяся в ближнем ультрафиолете и создающая при поглощении люминесценции электронно-дырочные пары. Что же касается полосы 890 нм, то она, согласно упомянутой статье, обусловлена внутрицентровыми переходами, не порождающими, как известно, электронно-дырочных пар. Поэтому наличие только люминесцентной полосы 890 нм и не должно приводить к аномальному (положительному) вторично-ионному фотоэффекту.

На сегодняшний день последнее объяснение выглядит более убедительным.

Исследование фотоэффектов в монокристаллах GaAs

Имевшиеся в нашем распоряжении образцы монокристаллического высокоомного легированного арсенида галлия представляли собой пластины, вырезанные в кристаллографической плоскости {111}. Особое внимание мы уделяли изучению стационарной примесной фотопроводимости, в частности, индуцированной примесной фотопроводимости, поскольку в монокристаллах основные несовершенства структуры расположены в области примесей и дислокаций.

На рис. 5 показано не приведенное к постоянной мощности спектральное распределение поперечной фотопроводимости монокристаллического образца арсенида галлия с напаянными индиевыми контактами. Исследуемый монокристалл GaAs представлял собой пластину, имеющую размеры 1,5×0,7×0,05 см. Спектральная характеристика поперечной фотопроводимости снималась в двух режимах: от коротких волн к длинным (прямой проход) и от длинных к коротким (обратный проход). Приводится также разность характеристик обратного и прямого прохода. Видно накопление заряда на примесных центрах при коротковолновом освещении, приводящее к меньшему фототоку при обратном проходе.

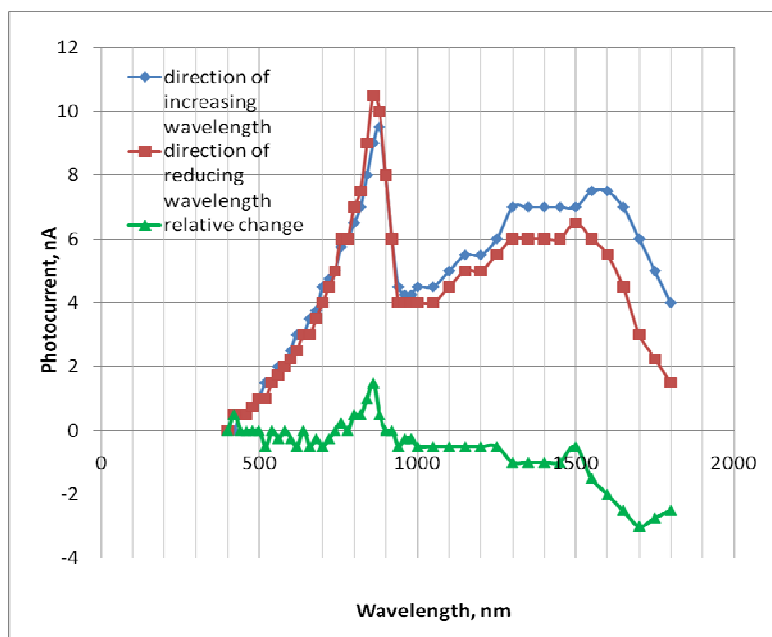


Рис. 5. Спектр поперечной фотопроводимости монокристалла GaAs

Вторично-ионный фотоэффект на ионах Ga и As

На образце GaAs той же партии исследовался вторично-ионный фотоэффект. Характер вторично-ионного фотоэффекта для ионов галлия и мышьяка преимущественно аномальный (увеличение выхода ионов из мишени при освещении). Зависимость выхода ионов галлия представлена на рис. 6, а ионов мышьяка на рис. 7.

Графики рис. 6 и 7 показывают проявления аномального вторично-ионного фотоэффекта. В отличие от бомбардировки ионами аргона, при облучении ионами кислорода (речь в обоих случаях идет о бомбардировке положительными ионами), как показали наши предыдущие исследования [1], может наблюдаться как нормальный (отрицательный), так и аномальный (положительный) вторично-ионный фотоэффект. В реальном эксперименте всегда наблюдается разность между этими двумя видами фотоэффекта. Правда, предыдущие исследования выполнялись на пленках CdS-PbS, для которых (поскольку основной фазой являлся CdS) кислород является акцепторной примесью и увеличивает поверхностный барьер, повышая работу выхода электрона, которую освещение затем понижает. Роль кислорода в арсениде галлия иная: он не образует обедненный электронами слой на поверхности арсенида галлия n-типа [7]. Это дает основание предположить, что первичные ионы кислорода не должны вызывать в арсениде галлия нормальный ВИФЭ либо он ослаблен.

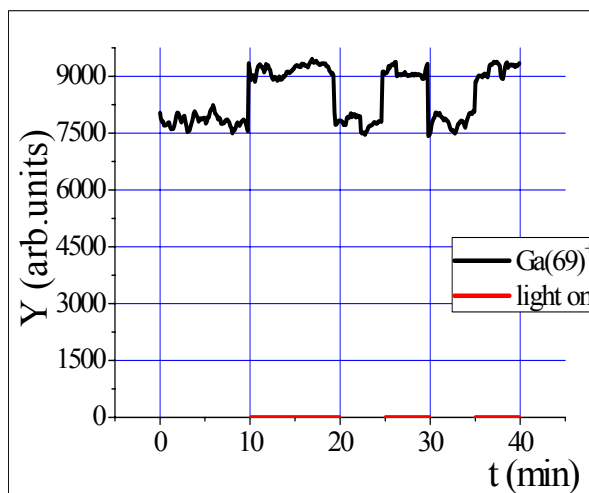


Рис. 6. Зависимость выхода вторичных ионов галлия из монокристалла GaAs от освещения

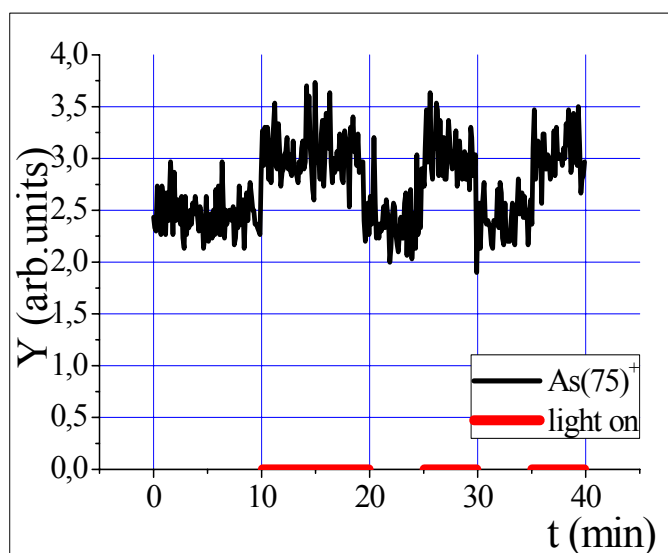


Рис.7. Зависимость выхода ионов мышьяка из GaAs от освещения

Исследование фотоэффектов в монокристаллах CdTe

Как показывает эксперимент, максимумы спектральных характеристик, снятых при разных полярностях приложенного напряжения, смещены друг относительно друга по длинам волн. Причина такого смещения уже упоминалась в объяснении ватт-амперных характеристик и связана с тем, что в случае обратного смещения тылового (неосвещаемого) контакта наибольшее влияние на этот контакт имеет более

длинноволновый свет (890 нм), который способен проникать через слой образца. Стоит также отметить, что максимум на длине волны 890 нм сохранялся при разных измерениях спектральных характеристик продольной фотопроводимости, в то время как более коротковолновый максимум мог соответствовать 810 нм (см. рис. 5). На приведенных на рис. 8 спектральных характеристиках отношение максимумов фототока, снятых при разных полярностях приложенного напряжения без подсветки, составляет 20, что значительно превышает отношение максимумов при подсветке (10), как показано на рис. 9. Применение подсветки с энергией кванта достаточной для преодоления электроном запрещенной зоны, как можно было ожидать, не способствовало появлению максимумов в длинноволновой относительно собственного максимума области спектра, связанного с примесными центрами (рис. 10 – 12).

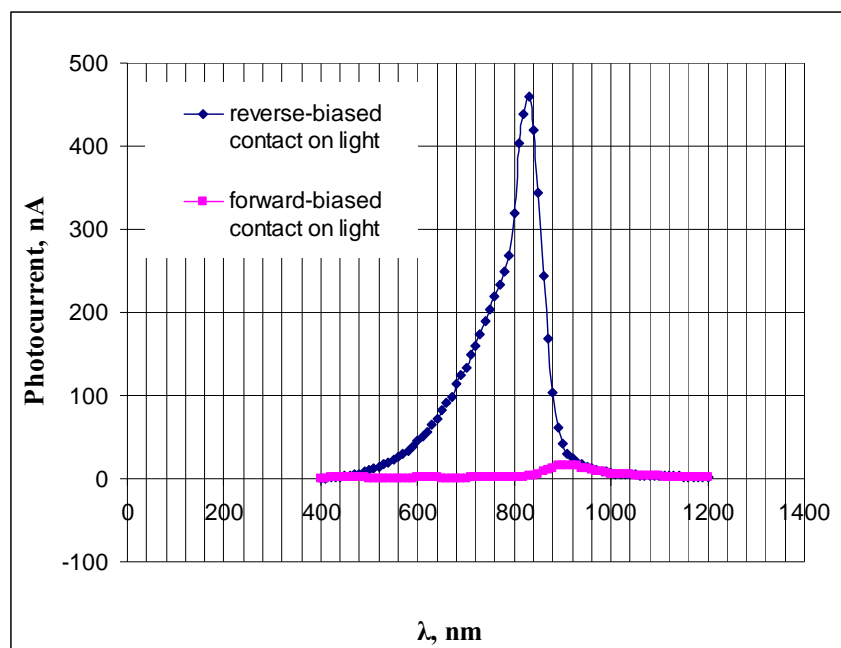


Рис. 8. Спектральная характеристика фоторезистора CdTe без подсветки

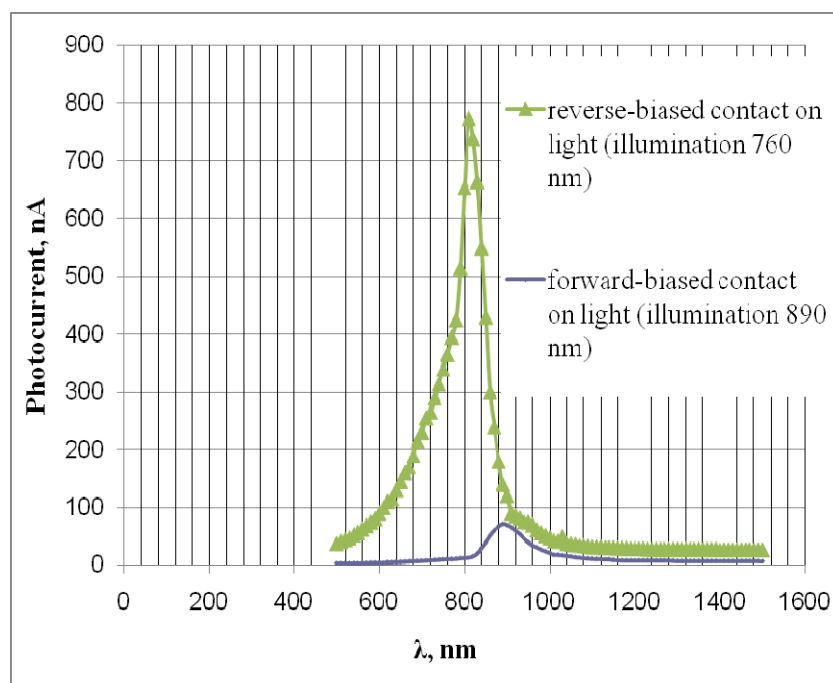


Рис. 9. Спектральная характеристика фоторезистора CdTe с подсветкой

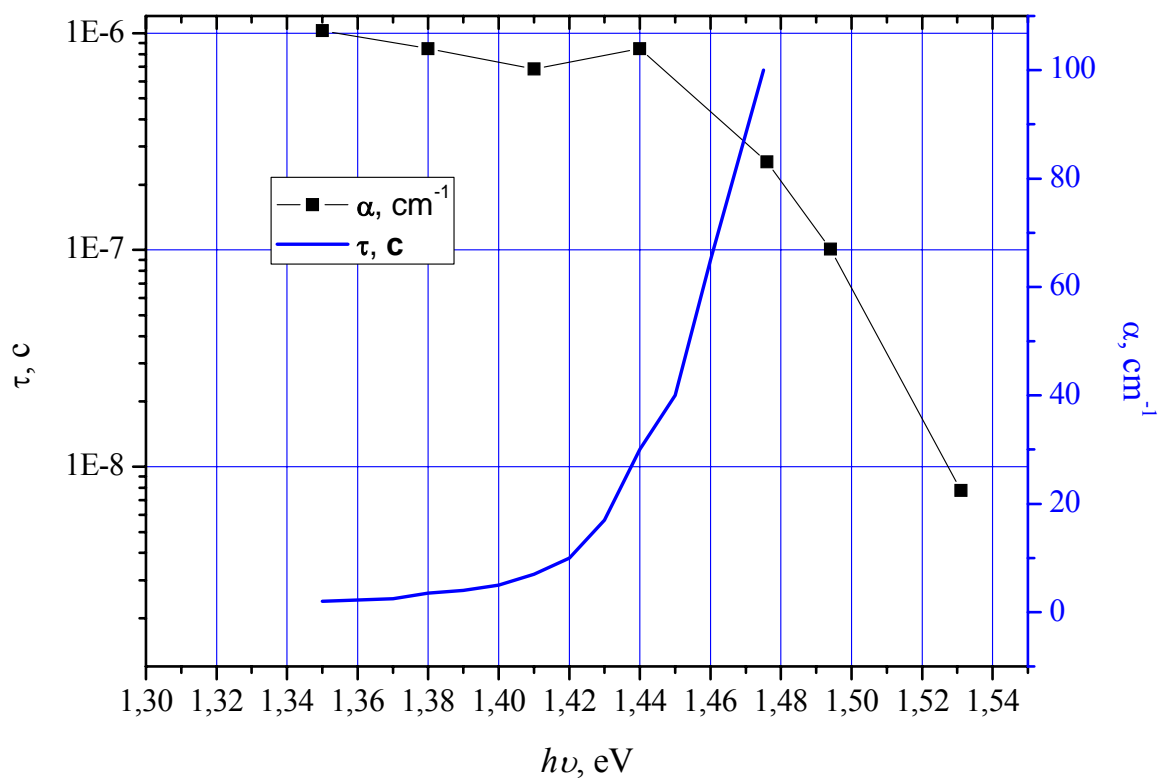


Рис. 10. Спектральное распределение времени жизни электронов и спектр поглощения для образца CdTe

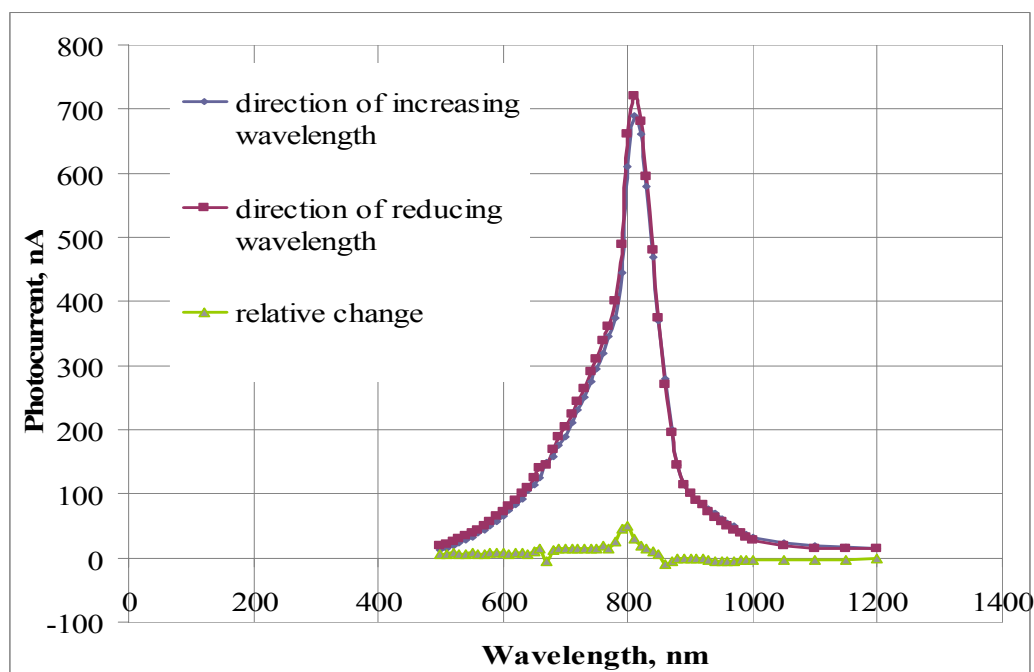


Рис. 11. Зависимость фототока от длины волны в образце CdTe при обратно смещенном лицевом контакте

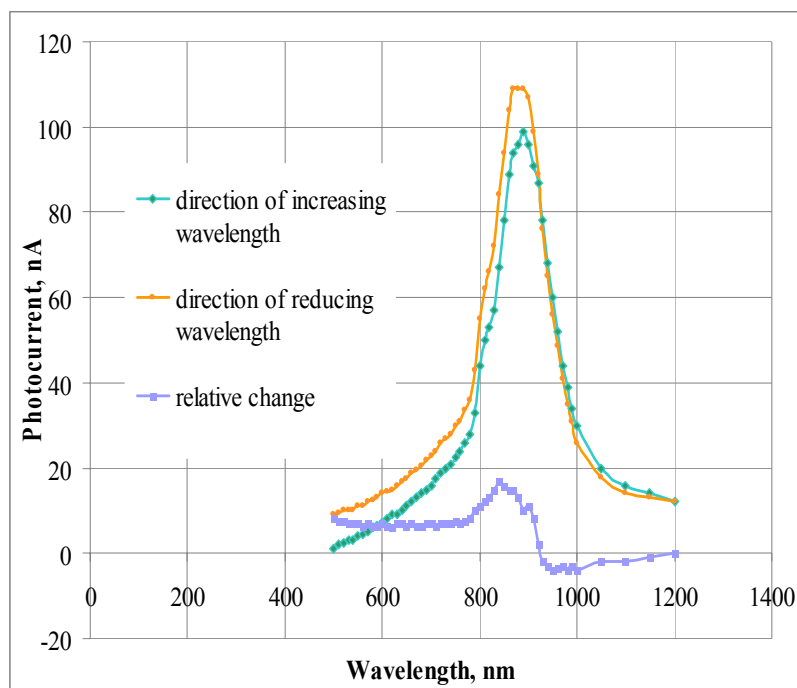


Рис. 12. Зависимость фототока от длины волны для образца CdTe при обратно смещенном тыловом (неосвещаемом) контакте

Различие в индуцированной примесной фотопроводимости GaAs и CdTe связано с геометрией фотопроводимости: в случае GaAs – поперечной, CdTe – продольной. Эти различия проявляются и в длинноволновом (примесном), и в коротковолновом участке спектра (в глубине области основного поглощения). В случае продольной фотопроводимости большую роль должно играть примесное поглощение света и, в частности, индуцированная примесная фотопроводимость (ИПФ) в длинноволновой области спектра. Для этого мы и использовали образцы, работающие в режиме продольной фотопроводимости. Тем не менее, роль примесной фотопроводимости не реализуется. Сравнение спектров ИПФ GaAs и CdTe показывает, что в GaAs разница прямого и обратного хода измерения спектра в примесной области проявляется больше чем у CdTe. Это связано с тем, что глубокие уровни, отвечающие за примесную фотопроводимость больше развиты в GaAs. Следовательно, рекомбинационная активность на примесных центрах в теллуриде кадмия низка, что не позволяет реализоваться аномальному ВИФЭ.

ВИФЭ на CdTe

При распылении мишени на основе теллурида кадмия, в отличие от GaAs, аномальный ВИФЭ не был обнаружен. Возможно, что величина этого эффекта настолько не значительна, что он не заметен на фоне нормального ВИФЭ. Кроме того, геометрия образца не способствует формированию значительного сигнала ВИФЭ, поскольку основная поверхность образца занята металлическими контактами и распылению подвергается только малая по площади боковая поверхность. На рис. 13 представлена зависимость выхода ионов Cd^+ из образца CdTe, показывающая небольшой нормальный ВИФЭ. Это и понятно, поскольку при облучении кислородом происходит увеличение работы выхода электрона, которая затем уменьшается при освещении сильно поглощаемым светом из области основного поглощения. Вот почему важна показанная на рис. 12 особенность спектрального поведения продольной фотопроводимости в области основного поглощения. Если наряду с этим существует накачка, то может проявляться аномальный эффект. Где мало выражена примесная фотопроводимость, где нет накопления зарядов, там трудно ожидать аномального эффекта.

Особенности фотопроводимости пленок CdS-PbS

На пленочных образцах CdS(0,9)-PbS(0,1) исследовалась поперечная фотопроводимость. Спектр фотопроводимости (рис. 14) имеет характерный максимум в области 620 нм, а также пологий участок 500–520 нм, нередко проявляющийся как максимум. Этот максимум можно считать собственным максимумом поперечной фотопроводимости для фазы CdS или CdS:Pb. Характерной чертой спектра, приведенного на рис. 14, является практически полное совпадение спектральных характеристик прямого и обратного прохода. Это связано, на наш взгляд, с хорошо развитой рекомбинационной системой в плен-

ках ограниченных твердых растворов CdS-PbS, при которой рекомбинация легко осуществляется через узкозонную фазу ограниченного твердого раствора CdS в PbS.

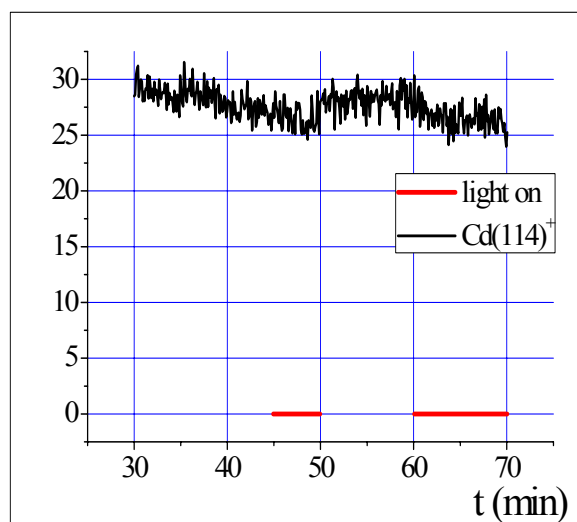


Рис. 13. Выход ионов кадмия из образца CdTe

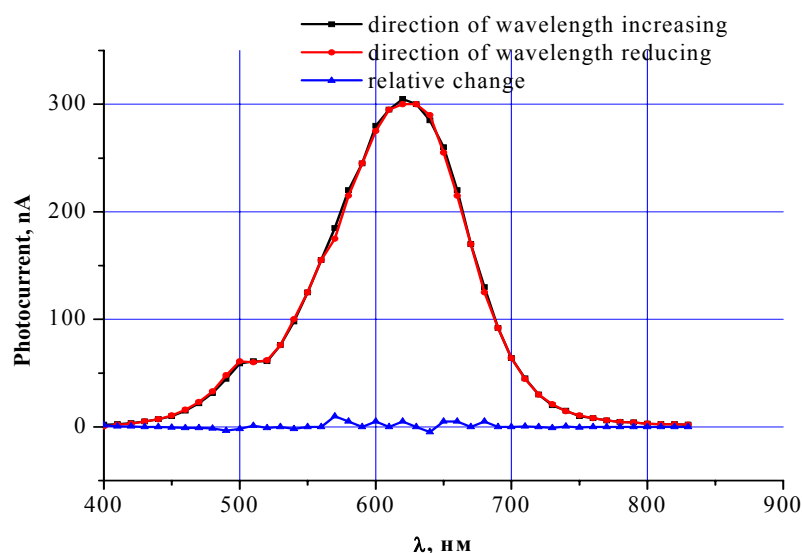


Рис. 14. Спектр фотопроводимости отожженного (активированного) образца CdS(0,9)-PbS(0,1)

Интересной особенностью спектральной характеристики фотопроводимости пленок CdS-PbS является влияние монохроматической подсветки на спектр поперечной фотопроводимости, которая на рис. 15 представлена как кратность подсветки. Под этим термином понимается отношение приращения фототока под влиянием подсветки к фототоку, вызванному наличием только монохроматической подсветки. На указанном рисунке это отношение достигает довольно большой величины (15), в то время как для исследованных монокристаллов кратность мало отличалась от единицы.

Этот экспериментальный факт объясняется, на наш взгляд, фазовой неоднородностью указанных пленок, при которой отдельные фазы, включенные последовательно, возбуждаются светом разной длины волны. Фазовая неоднородность проявляется на уровне кристаллитов, что для монокристаллов не характерно. Поэтому для монокристаллов неаддитивность подсветки выражена гораздо слабее.

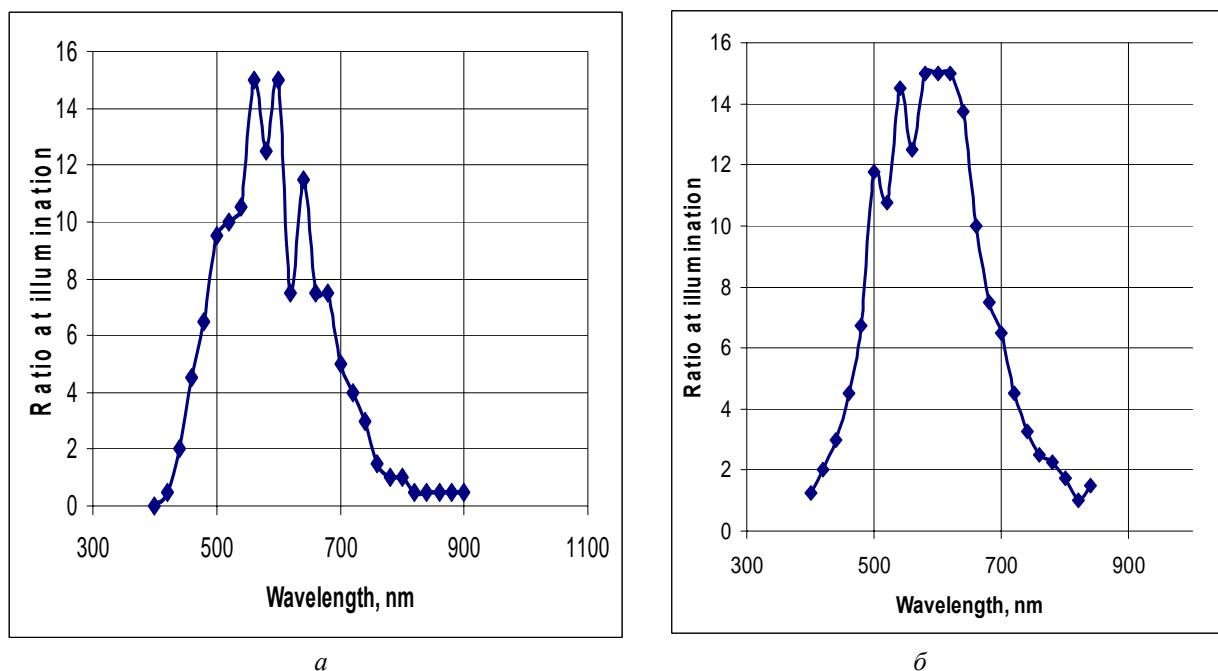


Рис. 15. Зависимость кратности подсветки образца CdS(0,9)-PbS(0,1) от длины волны при подсветке :
 а – 520 нм, б – 620 нм

На рис. 15 показано влияние подсветки светом, длина волны которого соответствует максимумам фотопроводимости (см. рис. 14). Подсветка выявляет существенную неаддитивность, характерную для многофазных поликристаллических образцов.

Заключение

Новое физическое явление, вторично-ионный фотоэффект, обнаруженное и исследованное нами на фотопроводящих пленках CdS-PbS, проявляет новые закономерности в аморфном (SiO) и монокристаллических (GaAs и CdTe) образцах. Это позволяет по-новому характеризовать исследуемые с помощью ВИФЭ полупроводниковые структуры. Совокупность новых результатов, приведенных в данной статье, приводит нас к следующим выводам.

1. Присутствие полосы люминесценции в структуре SiO-GaAs не сопровождается проявлением аномального ВИФЭ. Это связано с гипотетической (Н.А. Власенко) внутрицентровой природой полосы.

2. Монокристаллический арсенид галлия, обладающий примесной фотопроводимостью, при облучении ионами кислорода обнаруживает аномальный ВИФЭ, который, согласно нашей модели, связан с «накачкой» дефектных мест кристалла, в частности примесей, электронно-дырочными парами и последующей рекомбинацией с выделением энергии, облегчающим выход ионов основной решетки кристалла из мест ее дополнительного разогрева рекомбинирующими фотоносителями.

3. В монокристаллах теллурида кадмия, в которых отсутствует примесный спектральный максимум фотопроводимости, аномального ВИФЭ при тех же условиях, что и для GaAs (см. п. 3), не наблюдается.

4. Экспериментальные факты могут объясняться двояким различием влияния света на указанные монокристаллические мишени:

а) первичные ионы кислорода создают поверхностный барьер, увеличивающий электронную работу выхода электрона в теллуриде кадмия, который понижается на свету, но не создают такого барьера в арсениде галлия;

б) накачка с помощью зона-зонных переходов, создаваемых светом, мест локализации примесей происходит в случае глубоких примесей в арсениде галлия и не происходит в исследованных образцах теллурида кадмия, обнаруживающих лишь мелкие примесные уровни, не являющиеся уровнями рекомбинации.

5. Присутствующая в монокристаллах арсенида галлия индуцированная примесная фотопроводимость отсутствует в модельных пленках CdS-PbS и слабо выражена в монокристаллах теллурида кадмия. Это приводит к отсутствию явно выраженного аномального вторично-ионного фотоэффекта в теллуриде кадмия при освещении белым светом.

6. Исследование ВИФЭ на монокристаллических мишенях показывает, что нормальный ВИФЭ можно уподобить собственному, а аномальный – примесному фотоэффектам.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность сотрудникам, без помощи которых эта работа была бы невозможна: аспиранту М. Д. Матасову, студенту-магистранту М. И. Шишкину, старшему научному сотруднику Ю. Н. Перепелицыну.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-08-00529-а).

Список литературы

1. Роках А. Г., Матасов М. Д. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, вып. 1. С. 101–108.
2. Rokakh A. G., Matasov M. D. // Physics Express. 2011. Vol.1, № 1. P. 57–66.
3. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. М.: Физматлит, 1961. 304 с.
4. Роках А. Г., Смоляр В. А. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1969. Т. 33, № 3. С. 473–475.
5. Булах Б. М., Корсунская Н. Е., Хоменкова Л. Ю. и др. // ФТП. 2006. Т. 40, вып. 5. С. 614–620.
6. Власенко Н. А., Сопинский Н. В., Гуле Е. Г. и др. // ФТП. 2011. № 11. С.1470–1475.
7. Arkan M. C., Hatch C. B. and Ridley B. K. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. Vol.13. P. 635.

Коэффициент фотоабсорбции для ансамбля сфероидальных квантовых точек

В. Л. Дербов, А. С. Кломбоцкая, А. А. Гусев, С. И. Виницкий, К. Г. Двоян, А. А. Саркисян

Получены оценки границы энергии фотоабсорбции и коэффициента фотоабсорбции для ансамбля сфероидальных квантовых точек со случайным распределением малой полуоси вокруг её среднего значения.

Введение

Создание нуль мерных нанообъектов – полупроводниковых квантовых точек (КТ) – представляет интерес как для фундаментальной физики, так и для потенциальных применений в электронных и оптоэлектронных приборах [1]. Самоорганизующиеся квантовые точки могут быть получены на основе многих полупроводниковых материалов. Большинство исследований посвящено выращиванию и исследованию структурных и оптических свойств квантовых точек. Конечной целью этих исследований являлось создание лазеров и фотодиодов для спектрального диапазона 1.1–1.3 мкм, перспективного для задач волоконно-оптической связи. В последние годы возник также интерес к использованию КТ для биологии и медицины.

В работе [2] в первом приближении Борна–Оппенгеймера (Б–О) вычислены коэффициенты фотоабсорбции, которые определяют проводимость носителей заряда для ансамблей сфероидальных КТ со случайно распределёнными значениями малой полуоси. В настоящей работе вычислены собственные значения энергии и собственные функции сплюснутых и вытянутых сфероидальных КТ (ССКТ и ВСКТ) с бесконечно высокими стенками до третьего порядка Б–О и исследован вклад второго и третьего приближений Б–О в коэффициенты фотоабсорбции для ансамблей ССКТ и ВСКТ.

Краевые задачи для моделей сфероидальных квантовых точек

В цилиндрических координатах краевая задача (КЗ) для модели ССКТ или ВСКТ в области $\Omega = (\{\rho, z, \varphi\} | \frac{\rho^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} \leq 1)$, ограниченной поверхностью $S = (\{\rho, z, \varphi\} | \frac{\rho^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1)$, для компоненты $\Psi_t^{m\sigma}(\rho, z)$ функции $\Psi_t(\rho, z, \varphi) = \Psi_t^{m\sigma}(\rho, z) \exp(im\varphi) / \sqrt{2\pi}$ при фиксированных магнитном квантовом числе m и чётности $\sigma = \pm 1$: $\Psi_t^{m\sigma}(\rho, -z) = \sigma \Psi_t^{m\sigma}(\rho, z)$, имеет вид (в приведённых атомных единицах энергии $E_R^{e(h)} = \hbar^2 / (2\mu_{e(h)}(a_B^{e(h)})^2)$ и длины $a_B^{e(h)} = \kappa \hbar^2 / (\mu_{e(h)} e^2)$ электрона (e) или дырки (h)):

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{m^2}{\rho^2} - 2E_t^{m\sigma}\right) \Psi_t^{m\sigma}(\rho, z) = 0, \quad \int_{\Omega} |\Psi_t^{m\sigma}(\rho, z)|^2 \rho d\rho dz = 1, \quad (1)$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\rho \frac{\partial \Psi_t^{m\sigma}(\rho, z)}{\partial \rho} \delta_{0m} + \Psi_t^{m\sigma}(\rho, z) (1 - \delta_{0m}) \right) = 0, \quad \Psi_t^{m\sigma}(\rho, z) \Big|_S = 0.$$

Приближённое решение КЗ (1) ищем в приближении Б–О для ССКТ и ВСКТ

$$\Psi_{in_{\rho\sigma}}^{m\sigma}(\rho, z) \approx B_i^{\sigma}(z; \rho) \chi_{n_{\rho\sigma}}^{(im\sigma)}(\rho), \quad \Psi_{in_{z\sigma}}^{m\sigma}(\rho, z) \approx B_i^m(\rho; z) \chi_{n_{z\sigma}}^{(im\sigma)}(z).$$

Для ССКТ КЗ по быстрой переменной z при значении параметра $\rho \in (0, a)$

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2E_i^\sigma(\rho)\right)B_i^\sigma(z; \rho) = 0, \quad \int_{z_{\min}(\rho)}^{z_{\max}(\rho)} |B_i^\sigma(z; \rho)|^2 dz = 1,$$

$$B_i^\sigma(z_{\min}(\rho); \rho) = B_i^\sigma(z_{\max}(\rho); \rho) = 0, \quad z_{\min}(\rho) = -c\sqrt{1-\rho^2/a^2}, \quad z_{\max}(\rho) = c\sqrt{1-\rho^2/a^2},$$

имеет счётный набор собственных значений $\tilde{E}_{n_o}^\sigma(\rho)/E_R^{e(h)} \equiv 2E_i^\sigma(\rho)$, $n_o = i = 1, 2, \dots$ и собственных функций $B_i^\sigma(z; \rho)$, зависящих от параметра ρ :

$$2E_i^\sigma(\rho) = 2E_i^{0\sigma} \frac{a^2}{a^2 - \rho^2}, \quad 2E_i^{0\sigma} = \frac{\pi^2 n_o^2}{4c^2} = \frac{\omega_{\rho; n_o}^2(c)a^2}{4}, \quad \omega_{\rho; n_o}(c) = \frac{\pi n_o}{ac},$$

$$B_i^\sigma(z; \rho) = \sqrt{\frac{2}{L(\rho)}} \sin\left(\frac{\pi n_o}{2} \left(\frac{z}{L(\rho)/2} - 1\right)\right), \quad L(\rho) = 2c\sqrt{1-\rho^2/a^2},$$

где чётные решения $\sigma = +1$ нумеруются нечётными $n_o = n_{zo} + 1 = 2i - 1$, а нечётные решения $\sigma = -1$ – чётными $n_o = n_{zo} + 1 = 2i$. Решение $\{E_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}, \chi_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}(\rho)\}$ КЗ по медленной переменной ρ , характеризуемое квантовым числом $n_{\rho o} = 0, 1, \dots$,

$$\left(-\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \rho \frac{d}{d\rho} + \frac{m^2}{\rho^2} + 2E_i^\sigma(\rho) - 2E_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}\right) \chi_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}(\rho) = 0 \quad (1a)$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\rho \frac{d\chi_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}(\rho)}{d\rho} \delta_{0m} + \chi_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}(\rho)(1 - \delta_{0m}) \right) = 0, \quad \chi_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}(a) = 0, \quad \int_0^a |\chi_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}(\rho)|^2 \rho d\rho = 1,$$

ищем по теории возмущений (ТВ), используя разложение $2E_i^\sigma(\rho)$ в виде ряда по малому параметру $\varepsilon = a^{-2}$,

$$2E_i^\sigma(\rho) = \frac{(\omega_{\rho; n_o}(c))^2}{4} a^2 + \frac{(\omega_{\rho; n_o}(c))^2}{4} \rho^2 + \frac{(\omega_{\rho; n_o}(c))^2}{4} \rho^2 \sum_{j=1}^{j_{\max}} \rho^{2j} \varepsilon^j.$$

Для ВСКТ КЗ по быстрой переменной ρ при значениях параметра $z \in (-c, c)$

$$\left(-\frac{1}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{m^2}{\rho^2} - 2E_i^m(z)\right) B_i^m(\rho; z) = 0, \quad \int_0^{\rho_{\max}(z)} |B_i^m(\rho; z)|^2 \rho d\rho = 1,$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\rho \frac{dB_i^m(\rho; z)}{d\rho} \delta_{0m} + B_i^m(\rho; z)(1 - \delta_{0m}) \right) = 0, \quad B_i^m(\rho_{\max}(z); z) = 0, \quad \rho_{\max}(z) = a\sqrt{1-z^2/c^2},$$

имеет счётный набор собственных значений $\tilde{E}_{n_{\rho p}}^m(\rho)/E_R^{e(h)} \equiv 2E_i^m(z)$, $n_{\rho p} + 1 = i = 1, 2, \dots$ и собственных функций $B_i^m(\rho; z)$, зависящих от параметра z :

$$2E_i^m(z) = 2E_i^{|m|} \frac{c^2}{c^2 - z^2}, \quad 2E_i^{|m|} = \frac{(\alpha_{n_{\rho p} + 1, |m|})^2}{a^2} = \omega_{z; n_{\rho p} |m|}^2(a)c^2, \quad \omega_{z; n_{\rho p} |m|}(a) = \frac{\alpha_{n_{\rho p} + 1, |m|}}{ac},$$

$$B_{n_{\rho p}}^m(\rho; z) = \frac{\sqrt{2}}{\rho_0(z)} \frac{J_{|m|}(\sqrt{2E_{n_{\rho p} + 1, |m|}}(z)\rho)}{|J_{|m|+1}(\alpha_{n_{\rho p} + 1, |m|})|}, \quad \rho_0(z) = a\sqrt{1-z^2/c^2},$$

где $\alpha_{n_{\rho p} + 1, |m|}$ – положительные нули функции Бесселя первого рода $J_{|m|}(x_f)$ нумеруются квантовым числом $n_p = n_{\rho p} + 1 = i = 1, 2, \dots$. Решение $\{2E_{n_{zp}}^{(im\sigma)}, \chi_{n_{zp}}^{(im\sigma)}(z)\}$ КЗ по медленной переменной z , характеризуемое квантовым числом $n_{zp} = 0, 1, \dots$,

$$\left(-\frac{d^2}{dz^2} + 2E_i^m(z) - 2E_{n_{zp}}^{(im\sigma)}\right) \chi_{n_{zp}}^{(im\sigma)}(z) = 0, \quad \chi_{n_{zp}}^{(im\sigma)}(-c) = 0, \quad \chi_{n_{zp}}^{(im\sigma)}(c) = 0, \quad \int_{-c}^c |\chi_{n_{zp}}^{(im\sigma)}(z)|^2 dz = 1 \quad (16)$$

ищем по ТВ, используя разложение $2E_i^m(z)$ в виде ряда по малому параметру $\varepsilon = c^{-2}$,

$$2E_i^m(z) = (\omega_{z; n_{\rho p}}(a))^2 c^2 + (\omega_{z; n_{\rho p}}(a))^2 z^2 + (\omega_{z; n_{\rho p}}(a))^2 z^2 \sum_{j=1}^{j_{\max}} z^{2j} \varepsilon^j.$$

Коэффициент фотоабсорбции для ансамбля сферoidalных квантовых точек со случайно распределёнными значениями малой полуоси

Различие в спектрах энергии ССКТ и ВСКТ в зависимости от полуосей сфероида можно использовать для верификации рассмотренных моделей по коэффициенту абсорбции $K(\omega^{ph}, \tilde{a}, \tilde{c},)$ системы идентичных полупроводниковых КТ [3]:

$$\tilde{K}(\tilde{\omega}^{ph}, \tilde{a}, \tilde{c}) = \sum_{\nu, \nu'} \tilde{K}_{\nu, \nu'}(\tilde{\omega}^{ph}, \tilde{a}, \tilde{c}) = \tilde{A} \sum_{\nu, \nu'} \tilde{I}_{\nu, \nu'} \delta(\hbar \tilde{\omega}^{ph} - \tilde{W}_{\nu \nu'}), \quad (2)$$

$$\tilde{I}_{\nu, \nu'} = \left| \int \tilde{\Psi}_{\nu}^e(\tilde{r}; \tilde{a}, \tilde{c},) \tilde{\Psi}_{\nu'}^h(\tilde{r}; \tilde{a}, \tilde{c},) d\tilde{r} \right|^2, \quad \tilde{W}_{\nu \nu'} = \tilde{E}_g + \tilde{E}_{\nu}^e(\tilde{a}, \tilde{c}) + \tilde{E}_{\nu'}^h(\tilde{a}, \tilde{c}),$$

где \tilde{A} – величина пропорциональная квадрату матричных элементов дипольного момента по блоховским функциям (поскольку решения исходной задачи ищется в виде разложения по блоховским функциям с медленно изменяющимися в пределах постоянной решетки кристалла полупроводника неизвестными коэффициентами – огибающими функциями электрона и тяжелой дырки), $\tilde{\Psi}_{\nu}^e$ и $\tilde{\Psi}_{\nu'}^h$ – собственные функции задачи (1) для электрона (e) и тяжелой дырки (h), \tilde{E}_{ν}^e и $\tilde{E}_{\nu'}^h$ – собственные значения энергии электрона (e) и тяжелой дырки (h), зависят от размера полуосей \tilde{c}, \tilde{a} для ССКТ (или \tilde{a}, \tilde{c} для ВСКТ), и адиабатический набор квантовых чисел $\nu = [n_{zo}, n_{\rho o}, m]$ и $\nu = [n'_{zo}, n'_{\rho o}, m']$ для ССКТ (или $\nu = [n_{\rho p}, n_{zp}, m]$ и $\nu' = [n'_{\rho p}, n'_{zp}, m']$ для ВСКТ), где $m' = -m$, \tilde{E}_g – энергия запрещенной зоны полупроводниковой матрицы, $\tilde{\omega}^{ph}$ – частота падающего света (электромагнитного излучения в оптическом диапазоне), $\tilde{W}_{\nu \nu'}$ – энергия межзонного перехода (между зоной проводимости и валентной зоной), при которой $\tilde{K}(\tilde{\omega}^{ph}, \tilde{a}, \tilde{c})$ имеет максимальное значение. Перепишем приведенное выше выражение (2), используя безразмерные величины, выраженные в приведённых атомных единицах:

$$\tilde{K}(\omega^{ph}, \tilde{a}, \tilde{c}) = \tilde{A} \tilde{E}_g^{-1} \sum_{\nu, \nu'} \tilde{I}_{\nu, \nu'} \delta[f_{\nu, \nu'}(u)], \quad f_{\nu, \nu'}(u) = \lambda_1 - (2E_g)^{-1} (2E_{\nu}^e(a, c) + 2E_{\nu'}^h(a, c)(\mu_h/\mu_e)),$$

где $\lambda_1 = (\hbar \tilde{\omega}^{ph} - \tilde{E}_g) / \tilde{E}_g$ – энергия оптического межзонного перехода в единицах \tilde{E}_g , $2E_g = \tilde{E}_g / E_R^e$ – безразмерное значение энергии запрещённой зоны, $2E_{\nu}^e = \tilde{E}_{\nu}^e / E_R^e$ и $2E_{\nu}^h(\mu_h/\mu_e) = \tilde{E}_{\nu}^h / E_R^e$ – безразмерные значения энергии носителей зарядов электрона и дырки, заданные в приведённых атомных единицах для электрона $E_R^e = \hbar^2 / (2\mu_{e(h)}(a_B^e)^2)$, $a_B^e = \kappa \hbar^2 / (\mu_e e^2)$ (для GaAs $2E_g = 1.43 / (5.27 \cdot 10^{-3})$, $\mu_e = 0.067 m_0$, $\kappa = 13.18$, $a_B^e = 10.4$ нм, $E_R^e = 5.275$ мэВ, $\mu_h = \mu_e / 0.12 = 0.558 m_0$, $a_B^h = a_B^e(\mu_e / \mu_h) = 1.248$ нм, $E_R^h = 46.14$ мэВ). Для ансамбля ССКТ (или ВСКТ) вариация случайно распределённых значений малой полуоси $c = u_o \bar{c}$ (или $a = u_p \bar{a}$), зависящих от параметра $u = u_o$ (или $u = u_p$) вокруг соответствующих средних значений: \bar{c} (или \bar{a}) при фиксированном значении большой полуоси a (или c), задается подходящей функцией распределения $P(u) = P(u_o)$ (или $P(u) = P(u_p)$). Для вычисления коэффициента абсорбции в полупроводниковой матрице для ансамбля КТ, имеющих неидентичные размеры малой полуоси, а именно, ССКТ или ВСКТ:

$$\tilde{K}^o(\omega^{ph}, \tilde{a}, \bar{c}) = \int \tilde{K}(\omega^{ph}, \tilde{a}, \bar{c}, u_o) P(u_o) du_o, \quad \tilde{K}^p(\omega^{ph}, \bar{a}, \tilde{c}) = \int \tilde{K}(\omega^{ph}, \bar{a}, \tilde{c}, u_p) P(u_p) du_p, \quad (3)$$

обычно используют функции распределения Гаусса $P(u) \equiv P^G(u) = 1/\sqrt{2\pi}/\sigma \exp(-(u-1)^2/(2\sigma^2))$ или Лифшица–Слэзова $P(u) \equiv P^{LS}(u)$ [4]:

$$P^{LS}(u) = \{3^4 e u^2 \exp(-1/(1-2u/3))/2^{5/3}/(u+3)^{7/3}/(3/2-u)^{11/3}, u \in (0, 3/2); 0, u \notin (0, 3/2)\}, \quad (4)$$

где $\sigma^2 = \int (u - \bar{u})^2 P(u) du$ – дисперсия и $\bar{u} = \int u P(u) du = 1$ – среднее значение u .

Выполняя интегрирование в (3), с учётом известных свойств δ -функции при подстановке выражения (2) в (3), получаем коэффициент абсорбции $\tilde{K}(\omega^{ph}) = \tilde{K}^o(\omega^{ph}, \bar{a}, \bar{c})$ или $\tilde{K}(\omega^{ph}) = \tilde{K}^p(\omega^{ph}, \bar{a}, \bar{c})$ для системы полупроводниковых ССКТ или ВСКТ, имеющих неидентичные размеры малой полуоси:

$$\frac{\tilde{K}(\omega^{ph})}{\tilde{K}_0} = \sum_{v,v',s} \frac{\tilde{K}_{v,v'}(\omega^{ph})}{\tilde{K}_0}, \quad \frac{\tilde{K}_{v,v'}(\omega^{ph})}{\tilde{K}_0} = \tilde{I}_{v,v'} \left| \frac{df_{v,v'}(u)}{du} \right|_{u=u_s}^{-1} P(u_s), \quad (5)$$

где $\tilde{K}_0 = \tilde{A}^{-1} \tilde{E}_g$ – нормировочный множитель, u_s – корни уравнения $f_{v,v'}(u_s) = 0$.

В частности, для рассматриваемой модели ССКТ (ВСКТ) имеем следующие значения интегралов перекрытия межзонных переходов $\tilde{I}_{v,v'} = \delta_{n_{\rho o}, n'_{\rho o}} \delta_{n_{z o}, n'_{z o}} \delta_{m, -m'}$ для ССКТ (или $\tilde{I}_{v,v'} = (J_{1+|m|}(\alpha_{n_{\rho p}+1, |m|}) / J_{1-|m|}(\alpha_{n_{\rho p}+1, |m|}))^2 \delta_{n_{z p}, n'_{z p}} \delta_{n_{\rho p}, n'_{\rho p}} \delta_{m, -m'}$ для ВСКТ), и правила отбора по квантовым числам: $n_{z o} = n'_{z o}$, $n_{\rho o} = n'_{\rho o}$ и $m = -m'$ (или $n_{\rho p} = n'_{\rho p}$, $n_{z p} = n'_{z p}$ и $m = -m'$). Тогда, для функции $f_{v,v'}(u)$, необходимой для вычисления коэффициента абсорбции (5), в b_{max} -том порядке приближения ТВ решения КЗ (1а) или (1б), имеем разложение:

$$f_{v,v'}(u) = \lambda_1 - \sum_{j=0}^{b_{max}} \check{E}^{(j)} u^{j-2},$$

где коэффициенты $\check{E}^{(j)}$ имеют вид для ССКТ:

$$\begin{aligned} \check{E}^{(j)} &= (2E_g)^{-1} E_{io}^{(j)} \omega_{\rho; n_o}^{2-j}(\bar{c})(1 + \mu_e / \mu_h), \quad \omega_{\rho; n_o}(\bar{c}) = \pi n_o / (a\bar{c}), \\ E_{io}^{(0)} &= a^2 / 4, \quad E_{io}^{(1)} = (2n_{\rho o} + |m| + 1), \quad E_{io}^{(2)} = (6n_{\rho o} |m| + 2 + 6n_{\rho o} + 6n_{\rho o}^2 + |m|^2 + 3|m|) a^{-2}, \\ E_{io}^{(3)} &= 3(6n_{\rho o} + 3|m| + 2 + |m|^2 + 6n_{\rho o}^2 + 6n_{\rho o} |m| + 4n_{\rho o}^3 + 6|m|n_{\rho o}^2 + 2|m|^2 n_{\rho o}) a^{-4} / 2, \end{aligned}$$

и для ВСКТ:

$$\begin{aligned} \check{E}^{(j)} &= (2E_g)^{-1} E_{ip}^{(j)} \omega_{z; n_{\rho p}, |m|}^{2-j}(\bar{a})(1 + \mu_e / \mu_h), \quad \omega_{z; n_{\rho p}, |m|}(\bar{a}) = \alpha_{n_{\rho p}+1, |m|} / (a\bar{c}), \\ E_{ip}^{(0)} &= c^2, \quad E_{ip}^{(1)} = (2n_{z p} + 1), \quad E_{ip}^{(2)} = 3(2n_{z p} + 2n_{z p}^2 + 1) c^{-2} / 4, \quad E_{ip}^{(3)} = 3(3n_{z p}^2 + 7n_{z p} + 2n_{z p}^3 + 3) c^{-4} / 16. \end{aligned}$$

Для рассматриваемой модели собственные значения энергии $2E_{io} = 2E_{n_{\rho o}}^{(im\sigma)}$ и $2E_{ip} = 2E_{n_{z p}}^{(im\sigma)}$ монотонно зависят от параметра u , поэтому алгебраическое уравнение $f_{v,v'}(u) = 0$ имеет только одно решение ($s=1$). Используя обозначения $\lambda'_1 = \lambda_1$ для $b_{max} = 1$ и $\lambda'_1 = \lambda_1 - \check{E}^{(2)}$ для $b_{max} \geq 2$, перепишем это уравнение в приближении до третьего порядка ТВ ($b_{max} \leq 3$)

$$f_{v,v'}(u) = \lambda'_1 - \check{E}^{(0)} u^{-2} - \check{E}^{(1)} u^{-1} - \check{E}^{(3)} u = 0,$$

которое имеет требуемые корни в первом, втором и третьем порядках ТВ по $u_1 = u_1^{(b_{max})}$:

$$u_1^{(1,2)} = (2\lambda'_1)^{-1} (\check{E}^{(1)} + ((\check{E}^{(1)})^2 + 4\lambda'_1 \check{E}^{(0)})^{1/2}), \quad u_1^{(3)} = u^{(2)} + \check{E}^{(3)} (u_1^{(2)})^4 / (2\check{E}^{(0)} + \check{E}^{(1)} u_1^{(2)}).$$

Для распределения Лифшица–Слёзова (4) на рис. 1 показаны коэффициенты полной абсорбции $\tilde{K}(\omega^{ph}) / \tilde{K}_0$ и коэффициенты частичной абсорбции $\tilde{K}_{v,v'}(\omega^{ph}) / \tilde{K}_0$, которые формируют соответствующие частные суммы (5) по фиксированным наборам квантовых чисел v при $m = -m' = 0$. Можно видеть, что суммирование по квантовым числам $n_{z o}$ (или $n_{\rho p}$), нумерующих нули (узловые линии) собственной функции по быстрой переменной, даёт соответствующие основные максимумы полного коэффициента абсорбции для ансамбля КТ, имеющих неидентичные размеры малых полуосей, тогда как суммирование по квантовому числу $n_{\rho o}$ (или $n_{z p}$), нумерующему нули собственной функции по медленной переменной, приводит к возрастанию амплитуды максимумов и к появлению вторичных максимумов в случае "разреженных" уровней энергии (т.е. при значительном расстоянии между уровнями) модели.

В режиме сильного размерного квантования частота межзонных переходов между уровнями с $n_o = 1, n_{\rho o} = 0, m = 0$ в первом приближении ТВ, при фиксированных значениях $\tilde{a} = 2.5a_e$ и $\tilde{c} = 0.5a_e$ равна $\omega_{100}^{ph} = 2.17 \times 10^{13} s^{-1}$ (с точностью порядка 3%) для ССКТ, а частота межзонных переходов между уровнями с $n_p = 1, n_{z p} = 0, m = 0$ в первом приближении ТВ, при фиксированных значениях $\tilde{c} = 2.5a_e$ и $\tilde{a} = 0.5a_e$ равна $\omega_{100}^{ph} = 3.32 \times 10^{13} s^{-1}$ (с точностью порядка 0.5%) для ВСКТ, что в обоих

случаях соответствует инфракрасной области спектра электромагнитного излучения. С уменьшением полуоси пороговая энергия возрастает, потому что возрастает эффективная ширина запрещенной зоны вследствие усиления размерного квантования (см. рис. 2). Следовательно, пороговая частота для ВСКТ

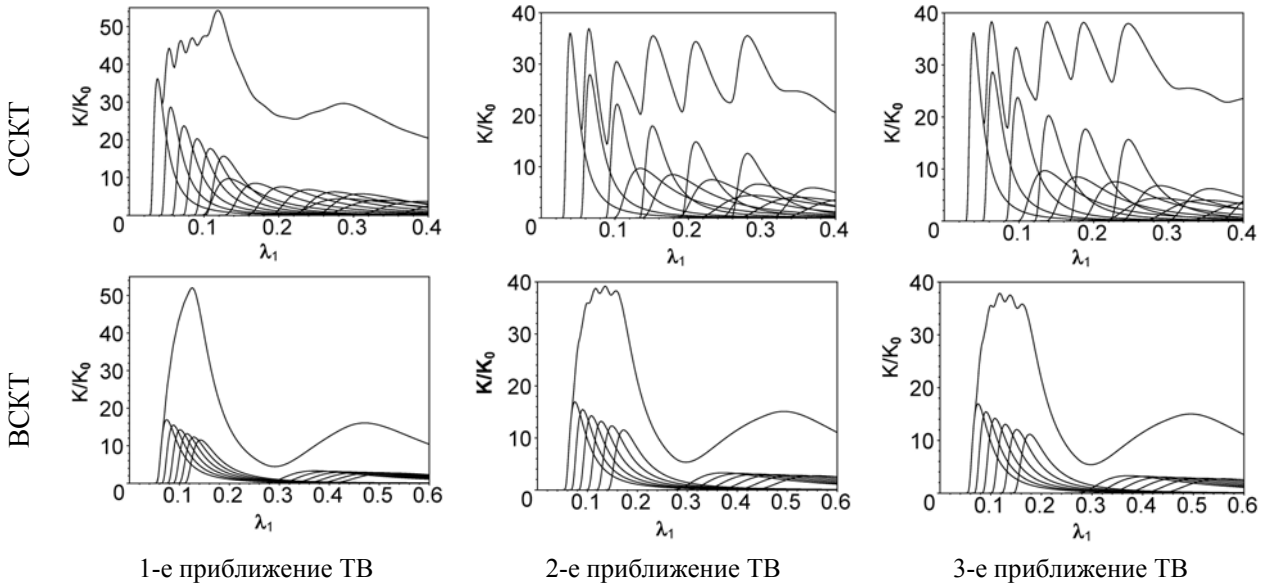


Рис. 1. Коэффициенты полной абсорбции $\tilde{K}(\omega^{ph})/\tilde{K}_0$ (верхняя кривая) и коэффициенты частичной абсорбции $\tilde{K}_{\nu,\nu}(\omega^{ph})/\tilde{K}_0$ (нижние кривые), которые формируют соответствующие частные суммы (5) по фиксированному набору квантовых чисел ν при $m = -m' = 0$

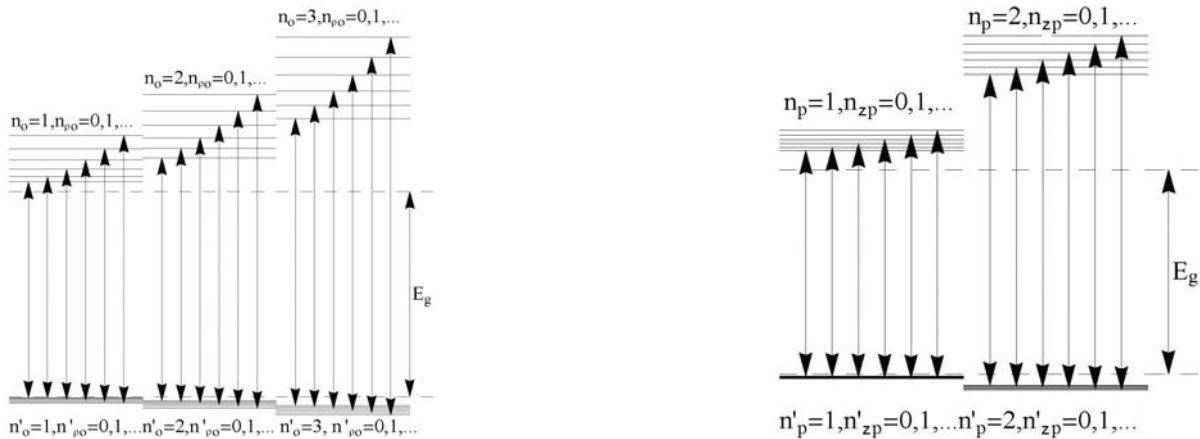


Рис. 2. Диаграммы межзонных переходов, соответствующих рис. 1, слева ССКТ, справа ВСКТ, E_g – ширина запрещенной зоны

больше, чем для ССКТ, потому что размерное квантование в ВСКТ реализуется по двум направлениям в плоскости (x,y) эффективно больше, чем в ССКТ только по одному направлению вдоль оси z при сходных размерах малых полуосей. Можно видеть, что более точные вычисления уровней энергии, которые, начиная со второго порядка ТВ, дают неэквидистантный спектр по квантовому числу медленной подсистемы, вместо эквидистантного спектра в первом порядке ТВ, выявляют существенное различие в поведении коэффициента абсорбции для ССКТ и ВСКТ. В результате при использовании значений энергии, вычисленных во втором порядке ТВ, вторичные максимумы перекрываются с первичными максимумами для ССКТ, в отличие от ВСКТ (см. рис. 1). Таким образом, более точные вычисления зависимости коэффициента фотоабсорбции от частоты межзонных переходов в полупроводниковой матрице ансамблей ССКТ и ВСКТ, имеющих неидентичные размеры малых полуосей, можно использовать для верификации вышерассмотренных и других моделей.

Заключение

Полученные результаты можно использовать для оценки границы энергии фотоабсорбции и коэффициента фотоабсорбции для ансамбля сфероидальных квантовых точек со случайным распределением малой полуоси вокруг её среднего значения. Выявленная зависимость нижней части спектра от малой и большой осей сфероида, а также коэффициента абсорбции от частоты межзонных переходов позволяют из сравнения с экспериментальными данными оценить структуру спектра и характерные размеры сфероидальных квантовых точек. Приближения для нижней части спектра полученные в аналитическом виде можно также применять для интерпретации спектров моделей сильно деформированных ядер.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 10-01-00200, 11-01-00523).

Список литературы

1. Моисеев К. Д., Пархоменко Я. А., Анкудинов А. В. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, вып. 7. С. 50–57.
2. Dvoyan K. G., Naugapetyan D. B., Kazaryan E. M. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2007. Vol. 2. P. 601–608.
3. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. // Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. С. 1209–1214.
4. Лифшиц И. М., Слэзов В. В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479–492.

Лазерно-стимулированное каналирование позитронов в кристалле кремния

Т. А. Сергеева, В. В. Серов

Проведено моделирование воздействия сверхмощного лазерного импульса на процесс каналирования позитронов в кристалле кремния. Получены волновые функции стационарных состояний и соответствующие уровни энергии, а также временные волновые функции, описывающие динамику поведения позитронов, в обычных условиях и при наличии внешнего лазерного поля. Показана возможность использования лазерных импульсов для увеличения доли каналированных частиц.

Введение

Каналирование частиц – особый режим движения частиц в кристалле, при котором, вследствие взаимодействия с электрическим полем кристалла, положительно заряженная частица движется между кристаллическими осями или плоскостями, не пересекая их [1]. Поскольку при этом частица движется в области с низкой электронной плотностью и не испытывает столкновений с атомами, ее длина пробега гораздо больше, чем при отсутствии каналирования.

Эффект каналирования быстрых заряженных частиц в кристаллах известен уже более сорока лет и используется для кристаллографического анализа, устранения дефектов в кристаллах, в детекторах элементарных частиц, поворота пучков ионов и для вывода частиц из ускорителей. Однако большой проблемой в применении каналирования для поворота пучков является малость угла каналирования (т.н. угла Линдхарта).

С квантовомеханической точки зрения деканалированные ионы находятся в состояниях континуума, а каналированные – в состояниях дискретного спектра. Это наводит на мысль о возможности применения лазерных импульсов для перевода ионов из деканалированного состояния в каналированное по аналогии с лазерно стимулированной рекомбинацией антиводорода [2]. В случае физической реализуемости такой схемы она может быть использована для уменьшения угла деканалирования, что, в свою очередь, упростило бы применение каналирования в изогнутых кристаллах. Перечисленные факторы и послужили толчком к проведению теоретического квантовомеханического моделирования распространения ионов в кристаллах под действием лазерного излучения, которое и представляет собой смысл настоящей работы.

Краткая нерелятивистская теория каналирования

Каналирование — это явление, состоящее в том, что быстрые положительно заряженные частицы, влетев в кристалл, вдоль некоторых направлений в нем могут пролететь на гораздо большее расстояние, не останавливаясь, чем обычно в среде.

Быстрая положительно заряженная частица, например протон (далее мы будем называть ее ионом), движущаяся параллельно цепочкам атомов, отталкивается от положительно заряженных ядер атомов. Цепочки атомов в результате будут работать как стенки трубы. Поскольку ион не приближается к атомам, потери энергии на единицу длины пути у него будут относительно невелики. Если же ион влетел под углом к цепочкам атомов, большим т.н. угла Линдхарда [3, 4], то поле ядер не может остановить его поперечное движение, и каналирования нет. Угол Линдхарда при типичных энергиях ионов очень мал,

порядка тысячных долей градуса, что используется в некоторых практических приложениях каналирования. Схематическое изображение кристаллической решетки и траекторий каналированного и неканалированного ионов представлено на рис. 1.

Поскольку ионы движутся быстро (скорость даже низкоэнергетических по ядерным масштабам протонов с энергией 1 MeV равна 14 тысяч км/сек), потенциал решетки (который представляет из себя сумму потенциалов ядер и электронных облаков атомов), действующий на ион, можно усреднить вдоль z ; в результате остается только зависимость от x .

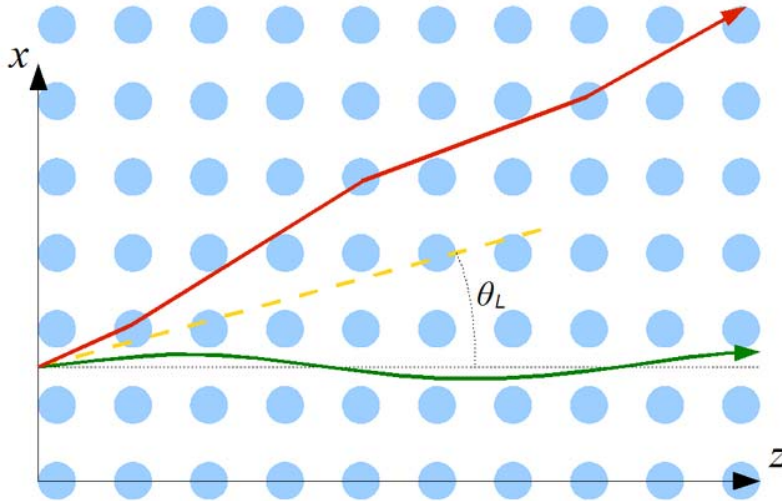


Рис.1. Схематическое изображение кристаллической решетки и траекторий каналированного и неканалированного ионов

Из-за того, что ионы тяжелые и энергичные, их длина волны де Бройля гораздо меньше, чем ширина канала, поэтому для описания их движения можно использовать обычную классическую механику, и понятие траектории вполне применимо. При движении иона в кристалле выполняется закон сохранения энергии:

$$E = \frac{mv^2}{2} + U(x). \quad (1)$$

Кроме того, из-за того, что потенциал от z не зависит, сохраняется продольная компонента импульса $p_z = mv_z$, и, соответственно, «продольная» часть кинетической энергии $E_{||} = \frac{mv_z^2}{2}$, а раз так, то её можно вычесть из полной энергии и получить поперечную энергию

$$E_{\perp} = \frac{mv_x^2}{2} + U(x), \quad (2)$$

которая также будет сохраняться.

Разность по вертикали между пунктирной прямой и потенциалом равна кинетической энергии частицы в данной точке (если она в ней окажется), а в точках, где две линии пересекаются, поперечная скорость иона v_x обращается в ноль, – это точки поворота, где ион отражается от «стенок» канала и идет назад. То есть, если ион при влетании в кристалл оказался во втором от начала отсчета канале, он, если глядеть ему вслед, будет двигаться то вправо, то влево между двумя точками поворота. На рис.1 точки поворота соответствуют максимальным отклонениям траектории от центра канала. Точек поворота нет, и ион переходит из канала в канал, т.е. каналирования нет. Таким образом, будет ли ион каналирован или нет, зависит от E_{\perp} , а она определяется в момент входа в кристалл.

Рассмотрим ион до входа в кристалл. Полная энергия у него та же самая, но она иначе распределена между продольной и поперечной компонентами

$$E = \frac{mv^2}{2} = E_{z0} + E_{x0}, \quad (3)$$

где $E_{x_0} = \frac{mv_{x_0}^2}{2} = E \sin^2 \theta$, $E_{z_0} = \frac{mv_{z_0}^2}{2} = E \cos^2 \theta$, а θ – угол между направлением движения иона и формирующими канал атомными цепочками. В момент входа в кристалл продольная кинетическая энергия слегка уменьшается, тратясь на преодоление потенциальной ступеньки $E_{||} = E \cos^2 \theta - U(x_0)$, где x_0 – поперечная координата точки входа в кристалл. Эффективный потенциал показан на рис. 2 и 3. Поперечная же кинетическая энергия не меняется, значит, искомая полная поперечная энергия после входа в кристалл

$$E_{\perp} = E \sin^2 \theta + U(x_0). \quad (4)$$

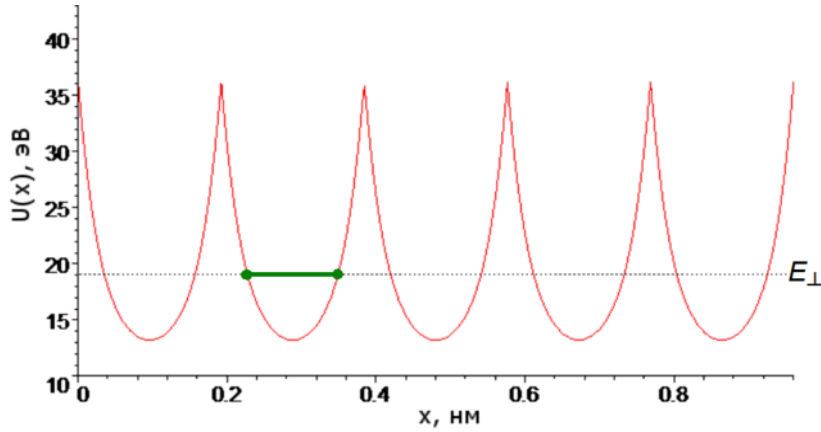


Рис.2. Эффективный потенциал кристаллической решетки с обозначенной пунктирной линией полной энергией каналированного иона

Теперь рассмотрим случай, когда E_{\perp} больше, чем максимумы потенциала.

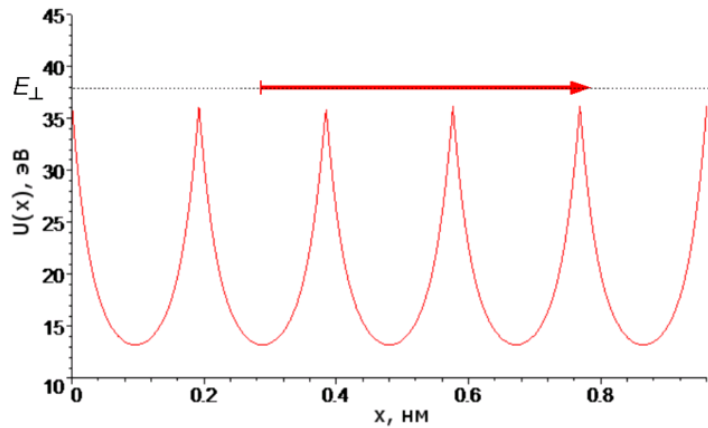


Рис.3. Эффективный потенциал кристаллической решетки для неканалированного иона

Последние два утверждения верны постольку, поскольку граница кристалла настолько «резкая», что поперечным смещением иона за время прохождения поверхностного слоя кристалла можно пренебречь. Из последней формулы следует, что будет заканалирован ион или нет, зависит не только от угла, но и от точки входа — если ион влетит в кристалл прямо над центром кристаллической цепочки, то он вообще не может быть каналирован, поскольку его поперечная энергия будет больше максимума потенциала при любом угле. Поэтому более точное определение угла Линдхарта таково: это максимальный угол, при котором каналирование еще возможно, т.е. когда $E_{\perp} < U_{max}$ при точке входа, совпадающей с минимумом потенциала, что дает формулу для него

$$\theta_L = \arcsin \sqrt{\frac{U_{max} - U_{min}}{E}} \approx \sqrt{\frac{U_{max} - U_{min}}{E}}. \quad (5)$$

Вывод формулы для угла Линдхарта в релятивистском случае дан в [5].

Использованный метод

В общем случае в квантовой механике позитрон описывается временным уравнением Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t)+U(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)+V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t), \quad (6)$$

где $U(\vec{r})$ – потенциал кристаллической решётки, $V(\vec{r},t)$ – потенциал, создаваемый внешним лазерным полем. Направим ось z вдоль канала, в этом случае $U(\vec{r})=U(x)$, и представим волновую функцию в виде $\Psi(\vec{r},t)=\exp(ik_z z - i\frac{k_z^2}{2}t + \frac{(z-k_z t)^2}{2}\sigma_z)\psi(x,t)$, где k_z – продольное волновое число позитрона.

Ширина гауссова пакета позитронов сигма z вдоль z настолько велика, что производной по z можно пренебречь. Учитывая это, получим следующее временное уравнение Шрёдингера:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+U(x)-e\varepsilon(t)x\right)\psi(x,t), \quad (7)$$

Где $\varepsilon(t)$ – напряжённость электрического поля. Для лазерного излучения

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_0\sin(\omega t+\delta), \quad (8)$$

где ε_0 – амплитуда напряжённости, ω – частота излучения в системе отсчета, связанной с частицей, а δ – его фаза в момент вхождения позитрона в кристалл. В качестве потенциала атомной решётки $U(x)$ мы использовали

$$U(x)=V\left(x-\frac{d}{2}\right)+V\left(x+\frac{d}{2}\right), \quad (9)$$

где

$$V(x)=Z_1V_0\frac{\sqrt{x^2+3a^2}-|x|}{\sqrt{3}a} \quad (10)$$

– потенциал Линдхарта, в котором, в свою очередь, параметр $a=\frac{0,8533}{\sqrt{Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3}}}$, Z_1 и Z_2 – заряды иона и

ядра соответственно.

Поскольку вдоль оси x кристалл периодичен с шагом d , логично рассматривать волновую функцию на отрезке $\left[-\frac{d}{2}, \frac{d}{2}\right]$, введя циклические граничные условия. Однако такие условия несовместимы с внешним потенциалом в координатной калибровке, поэтому перейдем к ускорительной, в которой уравнение Шрёдингера принимает вид:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+U(x-x_e(t))\right]\psi(x,t), \quad (11)$$

с циклическими граничными условиями $\psi\left(\frac{d}{2},t\right)=\psi\left(-\frac{d}{2},t\right)$; здесь $x_e(t)=-\frac{\varepsilon_0}{\omega^2}\sin(\omega t+\delta)$ – классический закон движения частицы в поле с напряженностью (8). К прямому численному решению этого уравнения и может быть сведена наша задача о динамике позитрона в кристалле. При этом начальное условие имеет вид $\psi(x,0)=\exp(2\pi i n_k \frac{x}{d})$, где n_k – число периодов поперечной волны, укладываемых в одной ячейке.

Если переменное внешнее поле отсутствует, то, подставив $\psi(x,t)=\varphi_n(x)\exp(-i\varepsilon_n t)$ во временное уравнение Шрёдингера, получим стационарное

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+U(x)\right)\varphi_n(x)=E_n\varphi_n(x). \quad (12)$$

При его решении также использовалось циклическое граничное условие $\varphi(\frac{d}{2}) = \varphi(-\frac{d}{2})$. Вычисления проводились с помощью непрерывного аналога метода Ньютона, а дифференциальный оператор представлялся с помощью схемы конечных элементов 2-го порядка. В качестве параметров потенциала брались значения, характерные для 110-канала в кристалле кремния: ширина канала полагалась равной $d=3.63a.e.$, эффективный радиус атома $a=0.34$, $V_0=0.856a.e.$ В атомных единицах измерения $m=1$ и заряд позитрона $Z_1=1$.

Результаты и их обсуждение

Мы рассчитали волновые функции основного состояния и первых трёх возбуждённых состояний; они представлены на рис. 4 наряду с потенциалом кристаллической решётки, $U(x)$.

Видно, что частота перехода с первого уровня на нулевой находится в области жёсткого ультрафиолета. Такое излучение должно интенсивно поглощаться кристаллом, что при использовании сильного поля приведёт к его разрушению. Однако поскольку позитроны, как правило, являются релятивистскими частицами, то при направлении лазерного луча навстречу потоку позитронов воздействующая на них частота сдвинется в ультрафиолетовую область. Таким образом, для стимулирования каналирования достаточно быстрых позитронов можно использовать длинноволновое излучение с частотой, меньшей, чем ширина запрещённой зоны кристалла, для которого кристалл прозрачен.

Впрочем, в состоянии с $n=1$, для случая нерелятивистских позитронов, формально являющихся деканализованными, из-за наличия узлов на краях вероятность столкновения позитрона с атомами весьма мала, а основной вклад в деканализацию вносят состояния с $n > 1$. Поэтому здесь мы пытались вызвать переход из $n=2$ в $n=1$, частота которого лежит в оптической области.

Результат моделирования поведения позитрона в кристалле кремния под воздействием лазерного излучения удобно представлять наглядно в виде функции деканализации. Её можно определить как отношение вероятности нахождения позитрона в области вблизи атомных цепочек к вероятности его локализации внутри канала:

$$D = \frac{\int_{-\frac{d}{2}}^{-\frac{d}{2}+a} |\psi(x - x_g(t), t)|^2 dx + \int_{\frac{d}{2}-a}^{\frac{d}{2}} |\psi(x - x_g(t), t)|^2 dx}{\int_{-\frac{d}{2}+a}^{\frac{d}{2}-a} |\psi(x - x_g(t), t)|^2 dx} \quad (13)$$

На рис.5 представлена зависимость коэффициента деканализации от времени для случая обычного каналирования позитронов, а также случая, когда кристалл облучается лазерным импульсом с частотой $\omega=0,1069$, равной частоте перехода между уровнями $n=2$ и $n=1$, амплитудой напряженности $\mathcal{E}_0 = 10^{-4}a.e.$, фазой $\delta = -\frac{\pi}{2}$ и продолжительностью 1000 а.е. В результате получено снижение доли деканализованных частиц приблизительно в 5 раз. Заметим, что использованная в расчётах амплитуда напряженности поля в случае указанной продолжительности импульса не должна приводить к повреждению кристалла, так как экспериментально показано [6], что кристалл кремния не повреждается пикосекундными (т.е. соответствующими $4 \cdot 10^4$ а.е.) импульсами с флюенсом $0,2 \text{ Дж/см}^2$, который соответствует амплитуде напряженности порядка $2 \cdot 10^{-3}a.e.$

Выводы

Нам удалось в расчётах добиться существенного снижения доли деканализованных позитронов на величину порядка 80%. Это доказывает возможность использования лазерного излучения для стимулирования каналирования. Данный эффект может быть использован для получения пучка монохроматически коллимированных позитронов. Кроме того, это, возможно, позволило бы точное позиционное измерение энергетического распределения позитронов.

Данная работа была поддержана грантами Президента Российской Федерации МК-2344.2010.2 и РФФИ 08-01-00604а.

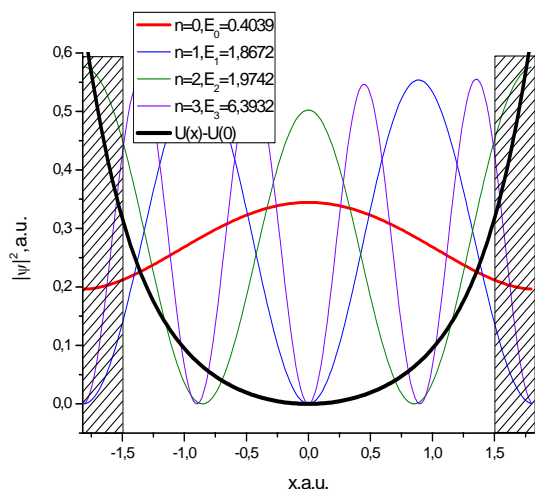


Рис.4. Волновые функции стационарных состояний для поперечной степени свободы в канале в кристалле кремния в направлении 110

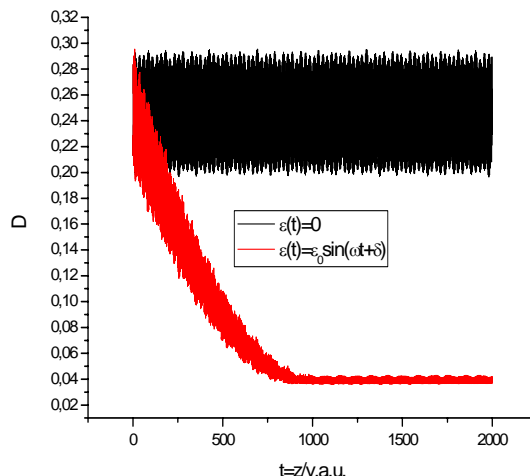


Рис.5. Временная динамика функции деканализирования

Список литературы

1. Кумахов М. А., Ширмер Г. Атомные столкновения в кристаллах. М.: Атомиздат, 1980.192с
2. Melnikov L. A., Ryabinina M. V., Derbov V. L. et al. // Physics of Atomic Nuclei. 1998. Vol. 61. P.1928.
3. Линдхард Й. // УФН. 1969. Т.99, № 2. С.249–296.
4. Томпсон М. // УФН. 1969. Т.99, № 2. С.297–317.
5. Бирюков В. М., Котов В. И., Чесноков Ю. А. // УФН. 1994. Т.164, № 10. С.1017–1040.
6. Cowan B. M. // SLAC-PUB-12960. 2007. AARD-493.

Исследование динамики двухчастотного полупроводникового лазера с вертикальным внешним резонатором с учетом распределения оптических полей генерации и накачки в поперечном направлении

Л. А. Кочуров, А. И. Конюхов, Ю. А. Морозов, М. Ю. Морозов

Построена математическая модель двухчастотного VECSEL в виде системы скоростных дифференциальных уравнений с запаздывающим аргументом. Проведен расчет динамики излучения.

Введение

Полупроводниковым лазерам с вертикальным внешним резонатором (VECSEL) отводится особое место среди источников когерентного излучения. Использование возможности управления частотой генерации лазера при варьировании параметров квантовых ям в одной лазерной структуре позволило создать двухчастотный полупроводниковый VECSEL. В этом лазере возможно эффективное внутрирезонаторное нелинейно-оптическое взаимодействие, сопровождающееся излучением комбинационных частот, в том числе суммарной и разностной.

Схема такого лазера представлена на рис.1. Резонатор лазера в V-конфигурации состоит из активного лазерного зеркала, поворотного сферического зеркала и выходного зеркала. Оптическая накачка выполняется диодным лазером на длине волны 808 нм.

Главное отличие двухчастотного лазера с вертикальным внешним резонатором от одночастотного лазера с вертикальным внешним резонатором состоит в устройстве активного лазерного зеркала, подробное устройство которого описано в работе [1].

Модифицированные скоростные уравнения, описывающие динамику двухчастотного VECSEL с учетом неоднородности поля накачки и генерируемого излучения, образуют следующую систему:

$$\dot{S}_i(t) = \nu_g \left\{ \sum_{j=1}^2 \Gamma_{ij} G_{ij}(t) - \alpha_i + \frac{1}{2L_i} \ln \left[\frac{S_i(t - \tau_{ext})}{S_i(t)} \right] \right\} S_i(t),$$

$$\dot{N}_i(t, r) = \frac{J_i(r)}{t_w} - \frac{N_i(t, r)}{\tau_r} - \frac{\nu_g}{m_i t_w} \sum_{j=1}^2 \Gamma_{ji} g_{ji} L_j \frac{\psi_j^2}{\langle \psi_j^2 \rangle} S_j(t).$$

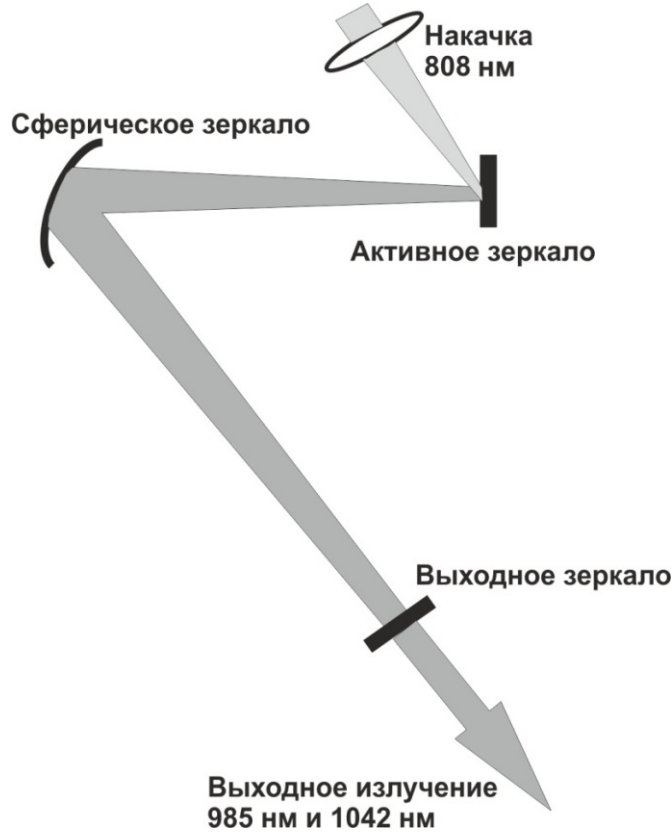


Рис. 1. Схема лазера с вертикальным внешним резонатором

Здесь динамические переменные и параметры с индексом $i=1,2$ относятся к коротковолновому и длинноволновому излучению, соответственно; S_i – плотность фотонов; Γ_{ij} , g_{ij} – продольный коэффициент оптического ограничения и локальный коэффициент усиления i -го поля в j -й квантовой яме (КЯ); ν_g – групповая скорость; L_i – эффективная длина активного зеркала для соответствующего поля; N_i – плотность носителей в эквивалентных КЯ; τ_r и τ_{ext} – время жизни в КЯ и время однократного обхода внешнего резонатора, соответственно; $J_i(r) = J_{i0} \exp[-(r/w)^2]$ – плотность диффузионного потока носителей в i -ю эквивалентную КЯ вследствие накачки; r – поперечная координата, w – поперечный размер области накачки, t_w – ширина КЯ; m_i – количество КЯ в соответствующей активной области; α_i – коэффициент поглощения i -го поля. Модальный коэффициент усиления поля с номером i в эквивалентной КЯ с номером j можно записать следующим образом:

$$G_{ij}(t) = \int_0^\infty g_{ij}(t, r) \psi_i^2 r dr / \langle \psi_j^2 \rangle,$$

где $\psi_i^2 = \exp[-(r/w_i)^2]$, $\langle \psi_j^2 \rangle = \int_0^\infty \psi_j^2 r dr$ и w_i – радиус пучка i -го поля на поверхности активного зеркала. Член $S_i(t - \tau_{ext})$ в данном случае представляет собой плотность фотонов после однократного отражения внешним зеркалом. Если по каким-либо причинам, например при неточном совпадении положения глубоких КЯ с узлами коротковолнового поля, поля лазерного излучения взаимосвязаны, то непрерывный режим может терять устойчивость. Наиболее наглядное представление о возможных типах поведения исследуемой динамической системы дает карта режимов, на которой выделены области, отвечающие различным динамическим состояниям (рис. 2).

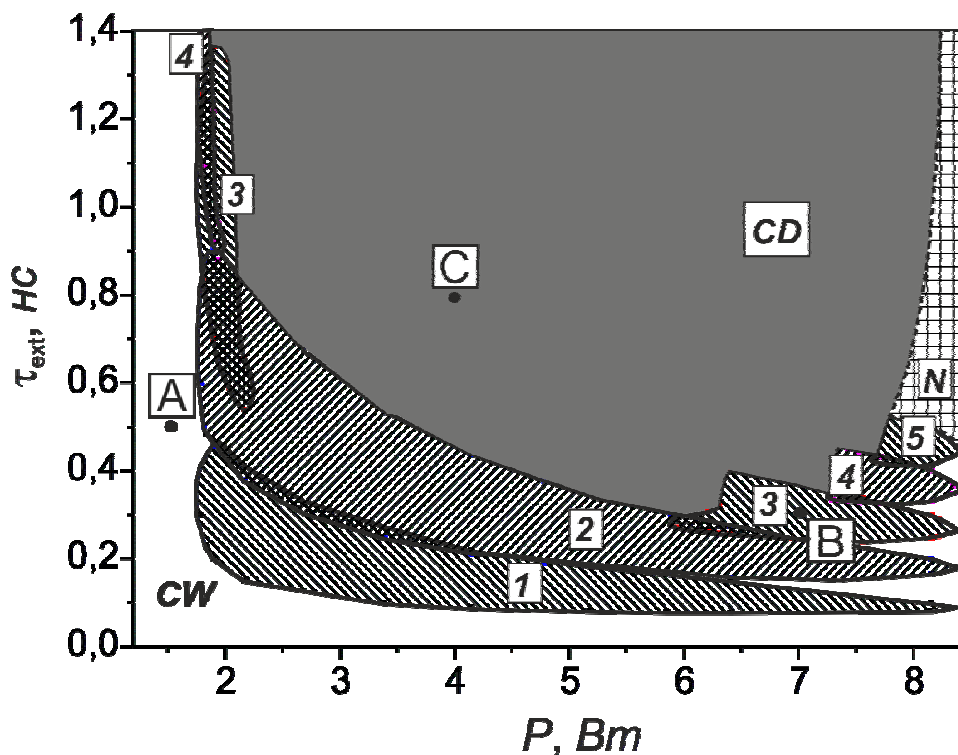


Рис.2. Карта динамических режимов двухчастотного VECSEL ($r_{ext}^2 = 0.98$)

Не закрашенные области, помеченные как *CW*, характеризуют интервалы, внутри которых лазер работает в непрерывном режиме излучения (рис.3а).

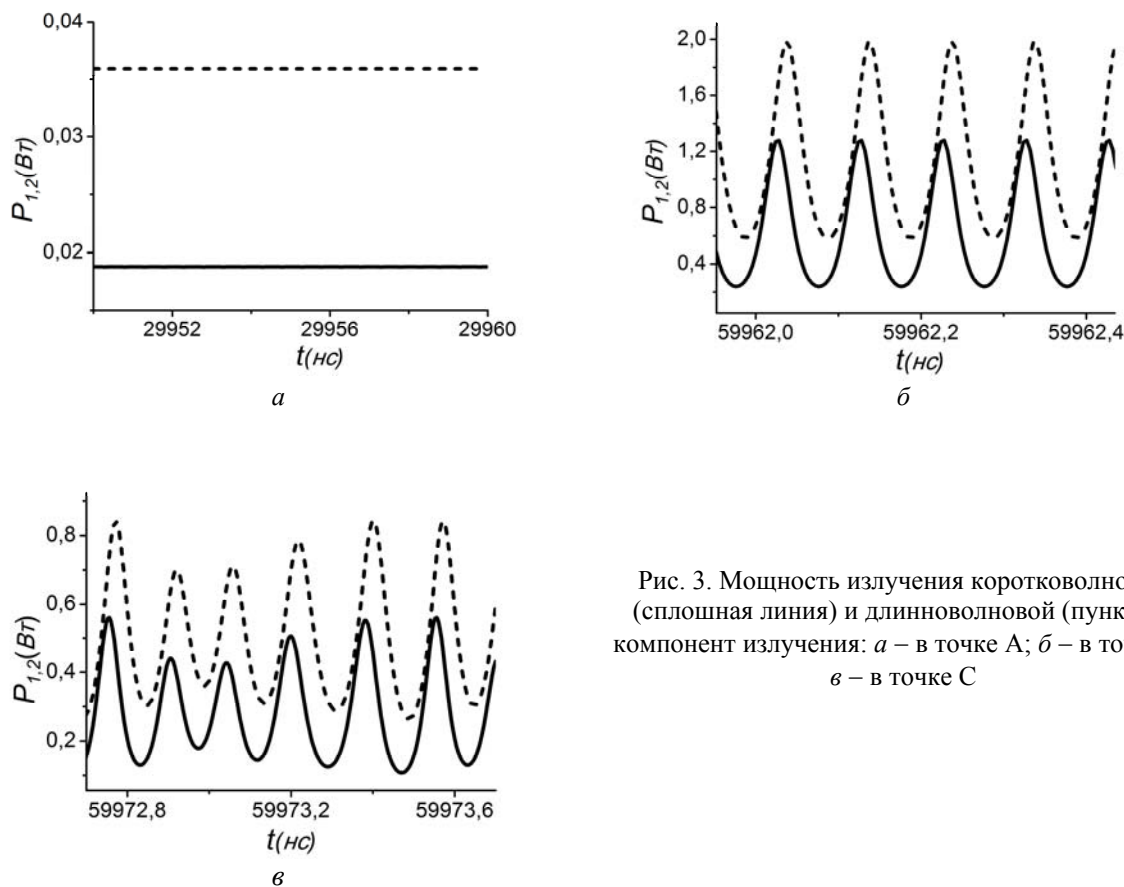


Рис. 3. Мощность излучения коротковолновой (сплошная линия) и длинноволновой (пунктир) компонент излучения: а – в точке А; б – в точке В; в – в точке С

Видно, что если величина запаздывания во внешнем резонаторе не превышает приблизительно 0.1 нс, непрерывная двухчастотная генерация оказывается устойчивой во всем интервале изменения мощности накачки. При увеличении τ_{ext} свыше указанного значения и при мощности накачки, превышающей 1.8 Вт, устойчивость стационарного состояния нарушается, и динамика системы усложняется. Внутри заштрихованных областей на рис. 2, помеченных цифрами от 1 до 5, лазер демонстрирует устойчивые периодические колебания интенсивности излучения и плотности носителей с периодом T , находящемся в дробном отношении к времени задержки, т.е. $T \approx \tau_{ext} / n$, причем целому значению n соответствует номер области на графике. Данный режим, отвечающий параметрам, к примеру, в точке B на рис.2, представлен в динамике на рис. 3б. По нашему мнению, объяснить наличие таких устойчивых периодических движений системы можно в рамках концепции о синхронизации частоты нормальных колебаний частотой межмодовых биений (при $n=1$) или гармониками этой частоты (при $n>1$). Ширина областей синхронизации периодических колебаний уменьшается при возрастании мощности накачки. Внутри областей, обозначенных N , попадают периодические движения системы с $n>5$ – они показаны качественно. В закрашенной области, обозначенной CD , реализуются сложные квазипериодические и, возможно, хаотические колебания (рис.3в). В точке C , принадлежащей данной зоне на рис.2, наблюдается сложный квазипериодический режим излучения с несколькими несоизмеримыми периодами. Из графика следует, что колебания мощности длинноволнового излучения практически повторяют таковые коротковолнового излучения с тем отличием, что мощность в длинноволновом излучении больше, и оно несколько запаздывает во времени относительно коротковолнового.

Заключение

Построена математическая модель двухчастотного VECSEL в виде системы скоростных дифференциальных уравнений с запаздывающим аргументом. Выполнен бифуркационный анализ динамического поведения двухчастотного VECSEL и построены карты динамических режимов. В качестве возможной причины реализации устойчивых периодических движений рассматриваемой динамической системы предложена синхронизация релаксационных колебаний частотой межмодовых биений или ее гармониками.

Список литературы

1. Leinonen T., Morozov Y. A., Härkönen A. et al. // IEEE Photonics Technology Letters. 2005. Vol.17, № 12. P.2005.
2. Quantum-well lasers / ed. by P. S. Zory, Jr. San Diego: Academic Press, 1993.
3. Kenichi I. // IEEE J. of Sel. Top.in Quant. Electron. 2000. Vol. 6. P. 1201–1215.
4. Morozov Y. A., Leinonen T., Härkönen A. et al. // IEEE Journal of Quantum Electronics. 2006. Vol.42. P.1055.

Примесная фотопроводимость и вторично-ионный фотоэффект в монокристаллах GaAs

М. И. Шишкин, М. Д. Матасов, Ю. Н. Перепелицын, А. Г. Роках

Исследован спектр фотопроводимости монокристаллов GaAs n -типа с дополнительной подсветкой из различного спектрального диапазона. Измерение фотопроводимости в направлении от коротких волн к длинным и наоборот позволило обнаружить, что эти кристаллы имеют фотопамять, связанную с наличием примесных центров и поверхностным обогащающим барьером, обусловленным присутствием кислорода. Исследование на масс-спектрометре показало, что при бомбардировке ионами кислорода выход вторичных ионов Ga и As при освещении увеличивается.

Введение

В данной работе исследованы фотопроводимость и вторично-ионный фотоэффект на монокристаллических образцах арсенида галлия n -типа, а также дана спектральная характеристика фотопроводимости без дополнительного освещения и с подсветкой. После этого образец бомбардировали ионами кислорода и периодически освещали белым светом. Для исследований немаловажной деталью является и то, что GaAs достаточно хорошо изучен и имеет известные оптические и электрические константы, которые мы, правда, использовали с известной осторожностью.

Результаты и их обсуждение

Исследуемый монокристалл GaAs в режиме поперечной фотопроводимости представлял собой пластину, имеющую размеры 1,5x 0,7x 0,05 см. Межэлектродное расстояние составляло 1,3 см. При этом весьма существенными являлась площадь засветки образца и её мощность.

Показанный на рис. 1 график был снят при неполной засветке поверхности образца, на которой расположены электроды, и имеет сравнимые по величине максимумы собственной и примесной фотопроводимости. Этот случай наглядно демонстрирует гашение фотопроводимости в диапазоне 1300–1800 нм, которое определялось нами по разности фототоков при снятии спектров для нарастания и уменьшения длины волн во времени. Фотопроводимость в данной области ранее наблюдалась в работе [1], где она связывалась с уровнями хрома, а также в работе [2], которая посвящена исследованию поведения глубоких уровней, возникающих при введении примеси железа. Работа [2] содержит также упоминание о некоем компенсирующем уровне, лежащем в середине запрещенной зоны (предположительно связанном с кислородом).

При полной засветке образца преимущество собственного максимума фотопроводимости перед примесным более очевидно (рис. 2). Напряжение, приложенное к межэлектродному промежутку, составляло 8 В.

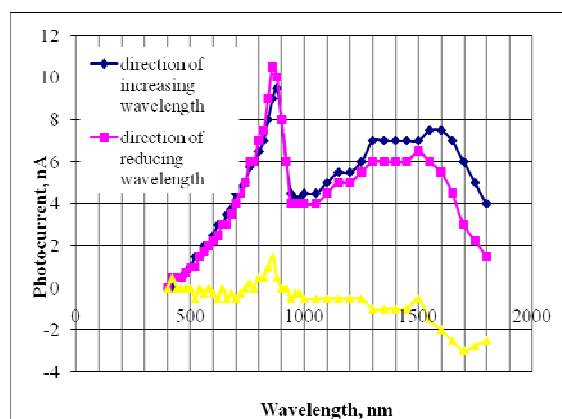


Рис. 1. Зависимость фототока от длины волны падающего света при неполной засветке поверхности образца

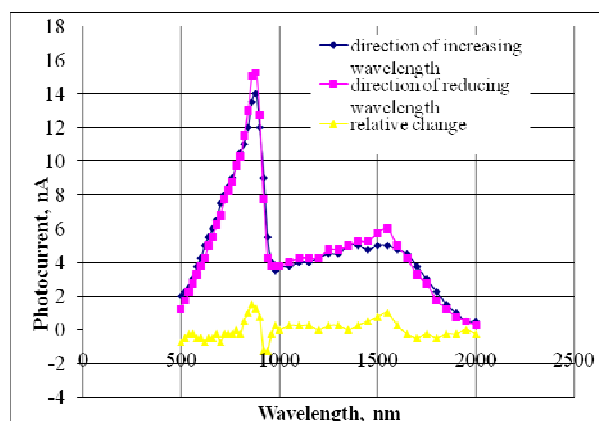


Рис. 2. Зависимость фототока от длины волны при полной засветке образца

Кроме того, спектральные характеристики монокристалла GaAs исследовались при одновременной подсветке светом длины волны, соответствующей собственному максимуму (рис. 3) и «провалу» между двумя максимумами (рис. 4). На графиках, построенных для этих случаев, под кратностью подсветки понималось отношение разности фототоков, вызванных суммарным освещением образца основным светом и подсветкой и только основным светом, к фототоку, обусловленному лишь подсветкой. Как видно из рис. 4, подсветка 960 нм частично «гасит» основной свет, что проявляется в отрицательной кратности.

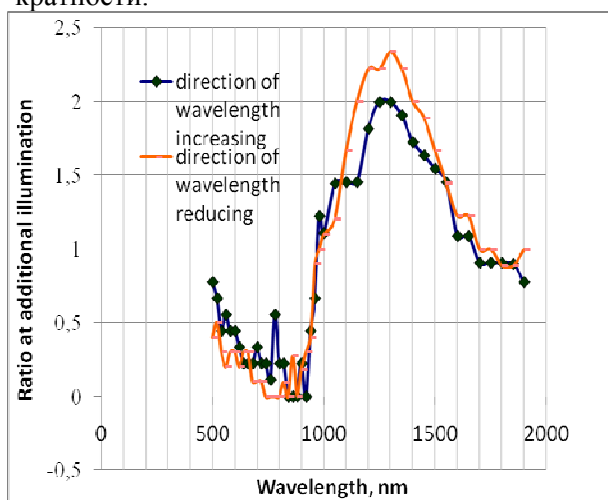


Рис. 3. Зависимость кратности подсветки ($\lambda=840$ нм) от длины волны

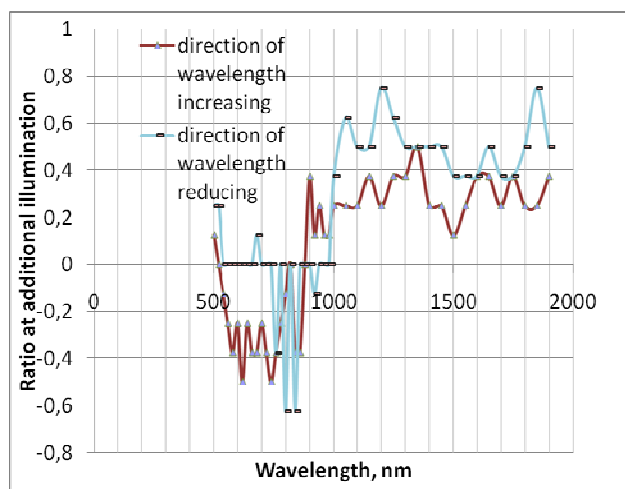


Рис. 4. Зависимость кратности подсветки ($\lambda=960$ нм) от длины волны

Ниже приведена таблица с данными, необходимыми для подсчета времени жизни электронов, которое является важной величиной в процессах генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда в квазиоднополярном полупроводнике. Как и ожидалось, уменьшение коэффициента поглощения сопровождается ростом времени жизни. Времена жизни, вычисленные в соответствии с формулой [3] (параметры, для которой представлены в табл. 1 и 2)

$$\tau_n = \frac{a^2 \Delta \Sigma}{\alpha \beta I_0 e \mu_n V}$$

Таблица 1 Основные величины, необходимые для расчета времени жизни в GaAs

λ , нм	I_{ϕ} , нА	$E_{кв}$, эВ	α , см ⁻¹	Ризл, мкВт	N_{ϕ}	I_0	$\Delta \Sigma$, А/В	τ , с
600	25,5	2,06	~10000	22,76	6,87E+13	8,75E+13	3,19E-09	8,13E-10
740	72,5	1,67	~10000	63,68	2,37E+14	3,02E+14	9,06E-09	6,7E-10
860	139,5	1,44	1000	119,92	5,19E+14	6,61E+14	1,74E-08	5,89E-09
940	46,5	1,32	1	171,12	8,09E+14	1,03E+15	5,81E-09	1,26E-06
1300	21,5	0,95	1	315,75732	2,065E+15	2,63E+15	2,69E-09	2,28E-07
1500	19,5	0,82	1	260,11	1,96E+15	2,5E+15	2,44E-09	2,176E-07
1700	13,5	0,73	1	222,11	1,92E+15	2,42E+15	1,69E-09	1,56E-07

Здесь I_{ϕ} – фототок; $E_{кв}$ – энергия кванта соответствующей длины волны; α – коэффициент поглощения; $P_{изл}$ – мощность излучения, попадающего на измерительный германиевый фотодиод ФД-5Г в Вт; N_{ϕ} – мощность того же излучения в квантах; I_0 – интенсивность засветки (мощность излучения в квантах, попадающего на единицу поверхности); $\Delta \Sigma$ – фотопроводимость; τ – время жизни электронов проводимости в основном не превышают 10^{-7} с (рис. 5, 6), что говорит о значительной инерционности данного образца, требующей специального объяснения. Как представляется авторам этой статьи, это связано с присутствием n^+ слоя на поверхности, ответственного за явление фотопамяти.

Таблица 2. Значения исходных параметров эксперимента

U , В	D , см	S , см ²	a , см	b , см	c , см	μ_n , см ² /(В*с)	V , см ³
8	0,25	0,049	1	0,7	0,05	7000	0,004

Здесь U – напряжение, приложенное к межэлектродному промежутку, D – диаметр фотодиода ФД-5Г; S – площадь его поверхности; a , b и c – длина, ширина и толщина образца; μ_n – подвижность электронов; V – объем образца.

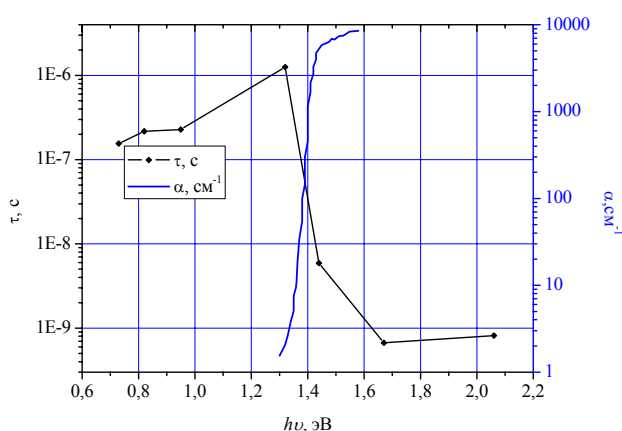


Рис. 5. Спектральное распределение времени жизни электронов в образце GaAs и спектр поглощения [4] того же образца

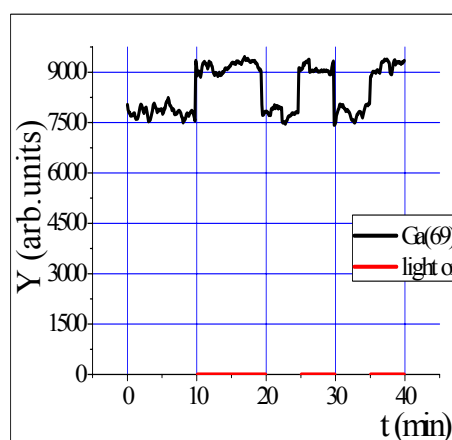


Рис. 6. Зависимость выхода ионов галлия от освещения

Первоначально переключение света осуществлялось через десятиминутный промежуток времени с целью релаксации протекающих процессов. Но, как показали измерения, эти процессы проходят значительно быстрее, что позволило сократить время между переключениями до 5 минут.

На рис.7 видно, что ионы мышьяка, выходящие из образца, проявляют наряду с ионами галлия аномальный вторично-ионный фотоэффект.

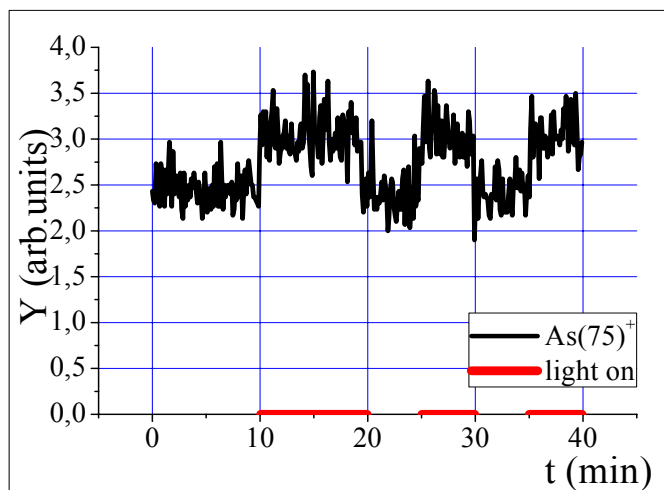


Рис. 7. Зависимость выхода ионов мышьяка от освещения

Заключение

Исследование спектров фотопроводимости монокристалла GaAs показало наличие активного фотовозбуждения в длинноволновой области спектра, что говорит о наличии примесной фотопроводимости. Эти же уровни ответственны, на наш взгляд, за аномальный вторично-ионный фотоэффект в арсениде галлия (увеличение выхода ионов из мишени при освещении). Кроме того, наличие поверхностного слоя обогащенного типа ($n^+ - n$ переход), связанного с присутствием донорной примеси кислорода, приводит к увеличению времени жизни фотоносителей (явление фотопамяти).

Список литературы

1. Колчанова Н. М., Наследов Д. Н., Мирджалилова М. А. и др. // ФТП. 1970. Т. 4, вып. 2. С. 358–360.
2. Омеляновский Э. М., Перова Л. Я., Рашевская Е. П. и др. // ФТП. 1970. Т. 4, вып. 2. С. 380–382.
3. Воробьев Ю. В., Добровольский В. Н., Стриха В. И. Методы исследования полупроводников. Киев: Выща школа, 1988. С. 165–166.
4. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976. 35 с.
5. Роках А.Г. Ионный фотоэффект в оптическом диапазоне. Лекция // Проблемы оптической физики и биофотоники / под ред. В.В. Тучина, Г.В. Симоненко. Саратов: Новый ветер, 2010. С. 196–211.

СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ

Предсказательные методы квантовой механики для оценки частот колебаний молекул в возбужденных электронных состояниях: метод шкал для масштабирования частот*М. К. Березин, Г. Н. Тен, К. В. Березин, В. И. Березин*

Проведена статистическая обработка экспериментальных и вычисленных в рамках квантовых моделей данных по частотам колебаний молекул в возбужденных электронных состояниях. Созданы шкалы для масштабирования частот, которые позволяют вычислять эффективные силовые поля молекул в возбужденных электронных состояниях.

В приближении метода CIS с базисным набором 6-311+ G(d,p) проведены расчеты гармонических колебательных частот бензола, замещенных бензола и ароматических азациклов в первых синглетных возбужденных электронных состояниях. С использованием частот, взятых из экспериментальных вибронных спектров в газовой фазе, и соответствующих теоретических частот методом наименьших квадратов найдены коэффициенты функции линейного масштабирования

$$f\left(\frac{V_{on}}{x}\right) = ax + b \text{ вида [1]}$$

$$\frac{V_{on}}{V_{выч}} = aV_{выч} + b .$$

На рис.1 представлен график этой функции (пунктирная прямая).

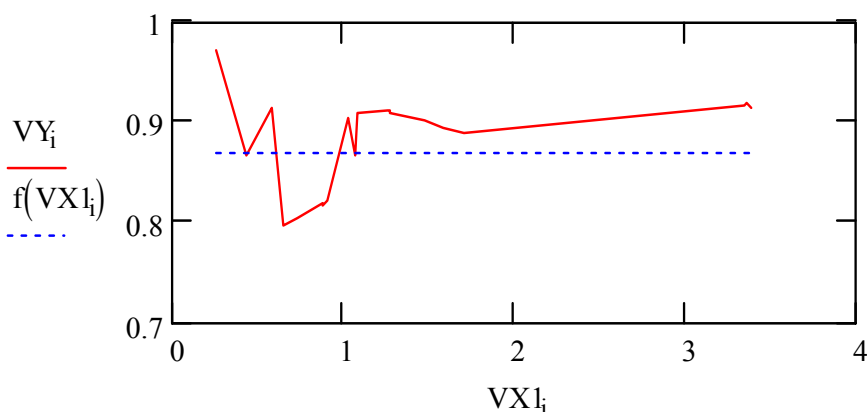


Рис.1. График линейной масштабирующей функции для оценки гармонических колебательных частот замещенных ароматических соединений в первых синглетных электронно-возбужденных состояниях в рамках квантовой модели CIS

Были оценены коэффициенты линейной масштабирующей функции для метода CIS

$$a=1.308 \cdot 10^{-5}, b=0.868,$$

которые согласуются с оценками [1]

$$a=8.352 \cdot 10^{-6}, b=0.981$$

для метода V3LP применительно к основным электронным состояниям исследованных соединений.

Как видно из графика, метод CIS не обеспечивает равномерного завышения вычисленных частот колебаний молекул в возбужденных электронных состояниях по всему диапазону частот. Низкие частоты колебаний завышаются больше, чем высокие. Этот факт снижает качество шкалы для масштабирования частот колебаний молекул в возбужденных электронных состояниях с применением метода CIS.

В связи с этим были проведены расчеты гармонических колебательных частот бензола, замещенных бензола и ароматических азациклов в первых синглетных возбужденных электронных состояниях в приближении метода TDFT с базисным набором 6-311+ G(d,p).

На рис.2 представлен график линейной масштабирующей функции для метода TDFT (пунктирная прямая).

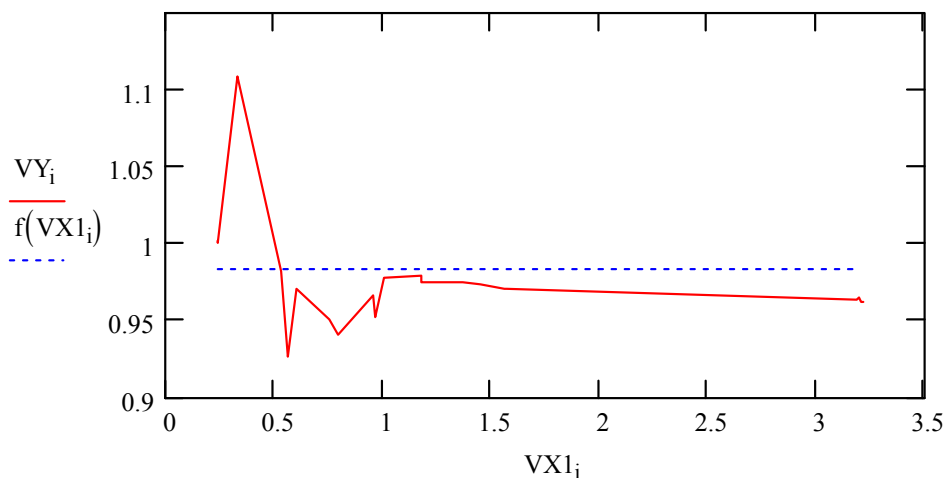


Рис.2. График линейной масштабирующей функции для оценки гармонических колебательных частот замещенных ароматических соединений в первых синглетных электронно- возбужденных состояниях в рамках квантовой модели TDFT

Коэффициенты линейной масштабирующей функции для метода TDFT оценены как

$$a = -7.731 \cdot 10^{-6}, b = 0.983.$$

Константа «b» практически сохраняется такой же, как в метода V3LIP применительно к основным электронным состояниям исследованных соединений (0.981) [1], а константа «a» меняет знак, сохраняя абсолютную величину близкой к таковой в методе V3LIP ($8.352 \cdot 10^{-6}$).

Как видно из рис. 2, метод TDFT по сравнению с методом CIS обеспечивает более равномерное завышение вычисленных частот колебаний молекул по сравнению с опытными в возбужденных электронных состояниях практически по всему диапазону частот и только для узкого диапазона низких частот $150\text{--}350 \text{ см}^{-1}$ вычисленные частоты колебаний оказываются ниже опытных.

В целях количественного сравнения предсказательных возможностей линейных шкал для масштабирования частот колебаний молекул в возбужденных электронных состояниях были вычислены средние абсолютные ошибки при оценке частот колебаний без применения шкал σ_1 и с применением шкал σ_2 для молекулы бензола в электронно-возбужденном состоянии ${}^1B_{2u}$. Опытные частоты колебаний бензола взяты из [2]. Результаты этих оценок представлены ниже в таблице.

Ошибки методов

Квантовая модель	Средняя абсолютная ошибка	
	σ_1	σ_2
CIS	153 см^{-1}	25 см^{-1}
TDFT	48 см^{-1}	11 см^{-1}

Как показывают приведенные оценки средних абсолютных ошибок, метод CIS является более грубым приближением по сравнению с методом TDFT при оценке частот колебаний молекул в возбужденных электронных состояниях, но введение масштабирующих шкал улучшают предсказательные возможности обоих методов, и в особенности метода TDFT, для которого средняя абсолютная ошибка в оценке частоты колебаний молекулы в возбужденном электронном состоянии может составлять 11 см^{-1} .

В рамках квантовых моделей CIS и TDFT с базисным набором 6-311+ G(d,p) выполнен расчет частот нормальных колебаний замещенных ароматических соединений в первых синглетных электронно- возбужденных состояниях. Созданы шкалы для масштабирования частот, которые позволяют более точно оценивать частоты нормальных колебаний по сравнению с прямыми квантовыми

расчетами и на их основе вычислять эффективные силовые поля молекул в возбужденных электронных состояниях.

На примере молекулы бензола показано преимущество квантовых моделей с применением методов TDFT по сравнению с методами CIS. Средняя абсолютная ошибка при оценке по шкале TDFT частот колебаний бензола в возбужденном электронном состоянии ${}^1B_{2u}$ составляет всего 11 см^{-1} .

Список литературы

1. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Т. В. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94, №3. С. 398.
2. Page R. H., Shen Y. R., Lee Y. T. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 5362.

Расчет масштабирующих множителей Пулаи для квантово-механических силовых полей молекул в возбужденных электронных состояниях

М. К. Березин, Г. Н. Тен, К. В. Березин, В. И. Березин

Предложен оптимальный алгоритм для перевода колебательной задачи из декартовых колебательных координат в естественные для возбужденных электронных состояний молекул.

Введение

В практике теоретических расчетов колебательных спектров многоатомных молекул в последнее время наибольшее распространение приобрела базовая программа (БП) [1]. В БП решение колебательной задачи осуществляется в системе декартовых колебательных координат. Результаты этих расчетов представляют собой решение колебательной задачи в нулевом приближении. Однако нулевое приближение требует определенной эмпирической коррекции. Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. Наиболее полные обзоры методов коррекции квантово-механических силовых полей (методов решения обратной колебательной задачи) даны в [2–4]. Среди них самым распространенным является метод масштабирующих множителей Пулаи [4]. В данной работе обсуждаются методы расчета силовых полей в зависимых координатах для возбужденных электронных состояний молекул в рамках квантовых моделей CIS, CASSCF DZP и TDFT и исследуются инвариантные свойства преобразования Пулаи для квантово-механических силовых полей в зависимых естественных координатах.

Алгоритм перевода колебательной задачи из декартовых колебательных координат в естественные

В БП при расчете квантово-механических силовых полей в декартовых колебательных координатах в качестве выходных данных печатаются матрицы ненормированных декартовых смещений атомов S с проекциями $S_u(u = x, y, z)$, приведенные массы M_s и частоты колебаний n_s для каждого нормального колебания. На основе этих данных можно перейти к решению колебательной задачи в *независимых естественных координатах* по следующему алгоритму.

1. Создается диагональная матрица из приведенных масс $diag(M_s^{-1/2})$.

2. Вычисляются нормированные декартовы смещения атомов

$$R = S \text{diag}(M_s^{-1/2}) \quad (1)$$

с проекциями

$$R_u = S_u \text{diag}(M_s^{-1/2}). \quad (2)$$

3. В выбранной системе естественных координат вычисляются матрицы проекций b -векторов B_u для независимых координат.

4. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний L

$$L = BR = B_x R_x + B_y R_y + B_z R_z. \quad (3)$$

5. Создается диагональная матрица квадратов вычисленных частот $diag(n_s^2)$.

6. Вычисляется силовое поле в независимых естественных координатах

$$K = (L^{-1})^T \text{diag}(n_s^2) L^{-1}. \quad (4)$$

Приведенный алгоритм можно отнести к числу оптимальных, т.к. в нем не требуется переводить силовое поле из декартовых координат в естественные с последующим вычислением матрицы кинематических коэффициентов и решением колебательной задачи в естественных координатах с целью

вычисления форм колебаний и декартовых смещений атомов. В предложенном алгоритме дополнительно вычисляются только матрицы проекций b -векторов \mathbf{B}_u .

Зависимые естественные координаты. Расчет силового поля в зависимых естественных координатах можно выполнить как в [5,6] путем преобразования силового поля, вычисленного в декартовой системе. При этом, как показано в [6], силовое поле в зависимых естественных координатах является каноническим с минимальной нормой.

Указанное преобразование можно осуществить другим способом с применением метода обобщенной инверсии (*geninv*) для матрицы нормированных форм колебаний в зависимых координатах. Такой подход позволяет обобщить описанный выше алгоритм на случай зависимых координат. Если следовать приведенной выше нумерации этапов алгоритма, то это обобщение состоит в следующем.

3. В выбранной системе естественных координат вычисляется матрица b -векторов \mathbf{B}_z для зависимых координатах.

4. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний \mathbf{L}_z в зависимых координатах

$$\mathbf{L}_z = \mathbf{B}_z \mathbf{R} . \quad (5)$$

Матрица \mathbf{L}_z является прямоугольной с числом строк, равным числу зависимых координат, и с числом столбцов, равным числу независимых нормальных колебаний ($3N - 6$). По методу обобщенной инверсии *geninv* вычисляется матрица $(\mathbf{L}_z^{-1})_{in}$, которая представляет собой левую обратную матрицу для \mathbf{L}_z

$$(\mathbf{L}_z^{-1})_{in} \mathbf{L}_z = \mathbf{E} .$$

6. Вычисляется силовое поле в независимых естественных координатах

$$\mathbf{K}_z = (\mathbf{L}_z^{-1})_{in}^T \mathit{diag}(n_s^2) (\mathbf{L}_z^{-1})_{in} . \quad (6)$$

Метод обобщенной инверсии в предложенной здесь форме позволяет вычислить матрицу силовых постоянных в зависимых координатах \mathbf{K}_z . Матрица \mathbf{K}_z имеет каноническую форму, когда ее строки и столбцы связаны, как и в матрице кинематических коэффициентов \mathbf{A}_z [7], теми же дополнительными соотношениями, что и координаты. Заметим, что до сих пор было проблематичным вычисление силового поля в зависимых естественных координатах в рамках традиционных вычислительных методов колебательной спектроскопии. Формулы (5), (6) снимают эту проблему, т.к. матрица декартовых смещений атомов \mathbf{R} может быть получена из решения колебательной задачи в независимых координатах [8]

$$\mathbf{R} = \mathbf{e} \mathbf{B}^T (\mathbf{L}^{-1})^T . \quad (7)$$

Метод вычисления масштабирующих множителей Пулаи в зависимых естественных координатах

Масштабирование квантово-механических силовых полей выполняется, как правило, по методу Пулаи с применением преобразования силового поля по соотношению

$$\mathbf{K}' = \mathbf{T} \mathbf{K} \mathbf{T} , \quad (8)$$

где \mathbf{K} –исходное силовое поле, \mathbf{K}' -преобразованное силовое поле, а матрица преобразования Пулаи \mathbf{T} является диагональной матрицей с элементами $\sqrt{t_i}$. Сами же силовые постоянные при этом преобразуются через масштабирующие множители t_i как

$$k'_{in} = \sqrt{t_i t_n} k_{in} . \quad (9)$$

В [9] предложен матричный метод вычисления масштабирующих множителей, который отличается от общепринятых тем, что его применение не требует вычисления производных от частот по масштабирующим множителям. В основе метода лежит матричное соотношение

$$\mathbf{T}_i = (\mathbf{L} \mathbf{W} \mathbf{L}^{-1})_{ii} , \quad (10)$$

которое по диагональным элементам правой части (10) позволяет найти элементы матрицы масштабирования, используя лишь матрицу форм колебаний молекулы \mathbf{L} и диагональную матрицу \mathbf{W} с элементами в виде отношения экспериментальных и вычисленных частот колебаний

$$W_i = \frac{n_i^{\text{exp}}}{n_i^{\text{cal}}} \quad (11)$$

В случае зависимых координат соотношение (10) принимает вид

$$T_i = (L_z W L_z^{-1})_{ii} \quad (12)$$

В соотношение (12) входит полная обратная матрица нормированных форм колебаний L_z^{-1} . В системе зависимых координат матрица L_z становится особенной из-за условия нормировки, т.к. нормировочный множитель для зависимых колебаний, имеющих нулевые частоты, тоже становится нулевым.

Анализ этой проблемы показал, что в случае зависимых координат вместо L_z в (12) можно использовать ненормированную форму колебаний, т.е. собственные векторы колебательной задачи D_z в зависимых координатах. Векторы D_z находятся из преобразования подобия

$$D_z^{-1} A_z K_z D_z = L \quad (13)$$

и по определению обратная матрица D_z всегда существует.

В связи с этим основное соотношение для вычисления элементов матрицы масштабирования (10) легко обобщается на случай зависимых координат и принимает вид

$$T_i = (D_z W D_z^{-1})_{ii} \quad (14)$$

Матрица W содержит теперь дополнительно отношения нулевых частот для зависимых колебаний, которые полагаются равными единице. Матрица K_z вычисляется по формуле (6). В остальном метод автомасштабирования в зависимых координатах ничем не отличается от предложенного в [9] для независимых координат. Он также хорошо сходится. Описанный подход алгоритмизирован и реализован в виде общей программы автомасштабирования в зависимых естественных координатах с учетом симметрии.

Инвариантные свойства преобразования Пулаи для квантово-механических силовых полей в зависимых координатах

Исходное силовое поле в зависимых естественных координатах, вычисленное по формуле (10) на основе решения колебательной задачи в рамках квантовой модели (нулевого приближения), всегда является каноническим. В таком силовом поле силовые постоянные связаны между собой теми же дополнительными соотношениями, что и координаты. Если записать линейные связи для естественных координат $q_i (i = 1..n)$ в форме

$$\begin{aligned} u_{11}q_1 + \dots + u_{1n}q_n &= 0 \\ u_{21}q_1 + \dots + u_{2n}q_n &= 0, \\ &\dots \\ u_{k1}q_1 + \dots + u_{kn}q_n &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

где k – число дополнительных соотношений, то для канонического силового поля K , так же как и для матрицы коэффициентов влияния KV [10] (обратной матрицы K), должны выполняться матричные соотношения

$$\begin{aligned} UK &= 0, \\ UKV &= 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь U – матрица, составленная из коэффициентов u_{ij} в (15).

Исследуем свойства преобразования Пулаи (9), когда матрица силовых постоянных имеет каноническую форму. Для упрощения анализа рассмотрим две естественные координаты q_i и q_j , которые связаны дополнительным соотношением

$$q_i - bq_j = 0. \quad (17)$$

Тогда согласно (16) для силовых постоянных в n -м столбце имеем

$$k_{in} - bk_{jn} = 0. \quad (18)$$

При масштабировании силового поля по соотношению (9) силовые постоянные становятся равными

$$\begin{aligned} k'_{in} &= \sqrt{t_i t_n} k_{in}, \\ k'_{jn} &= \sqrt{t_j t_n} k_{jn}, \end{aligned} \quad (19)$$

и они тоже подчиняются дополнительному соотношению (17)

$$k'_{in} - bk'_{jn} = 0. \quad (20)$$

Подставляя (19) в (20), получаем соотношение

$$k_{in} = b \sqrt{\frac{t_j}{t_i}} k_{jn}, \quad (21)$$

которое при учете (18) приводит к равенству масштабирующих множителей для зависимых координат

$$t_i = t_j. \quad (22)$$

Отсюда приходим к выводу, что преобразование Пулаи (8) для квантово-механических силовых полей в зависимых координатах оказывается инвариантным (сохраняет каноническую форму силового поля) только при условии равенства масштабирующих множителей для зависимых естественных координат.

Рассмотрим в качестве примера шестичленный плоский цикл. Известно, что естественные валентные координаты Q_i и деформационные координаты g_i в шестичленном цикле связаны между собой тремя дополнительными соотношениями, вытекающими из условия цикличности. В частности, для деформационных координат внутренних углов кольца дополнительное соотношение имеет вид

$$g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 + g_6 = 0. \quad (23)$$

Следовательно, для всех шести координат Q_i и шести координат g_i следует взять один масштабирующий множитель. На практике вводят разные масштабирующие множители для Q_i и g_i с учетом эквивалентности связей и углов в конкретной молекуле. Такое приближение при масштабировании нарушает свойство каноничности исходного силового поля (16) и силовое поле становится приближенным. Такому силовому полю соответствует матрица коэффициентов влияния KV , которая теперь оказывается не инвариантной к преобразованию (16).

Если подходить к этой проблеме более строго, то в зависимых координатах следует различать две теории – инвариантную по отношению к преобразованию (16) и приближенную, когда соотношение (16) для коэффициентов влияния нарушается. В таблице показаны основные параметры этих теорий.

Основные параметры инвариантной и приближенной теории в зависимых координатах

Приближенная теория	Формулы перехода от приближенной теории к инвариантной	Инвариантная теория
$K_{приб}$	$K_{канон} = (L_z^{-1})_{in}^T \text{diag}(n_s^2) (L_z^{-1})_{in}$	$K_{канон}$
n_s		n_s
L_z		L_z
R		R
$KV_{приб}$	$KV_{инв} = L_z \text{diag}(n_s^{-2}) L_z^T$	$KV_{инв}$

В инвариантной теории силовое поле $K_{канон}$ имеет каноническую форму, а коэффициенты влияния $KV_{инв}$ инвариантны относительно преобразования (16).

Если колебательная задача решена в рамках приближенной теории и в рамках этой теории вычислены частоты фундаментальных колебаний n_s и соответствующие им формы колебаний L_z и декартовы смещения атомов R , то по формулам, указанным в среднем столбце таблицы, можно вычислить каноническое силовое поле $K_{канон}$ и инвариантные коэффициенты влияния $KV_{инв}$ и, тем самым, всегда можно от приближенной теории перейти к инвариантной. Как показано в таблице, в этом случае общими для двух теорий оказываются параметры и R , а сами теории различаются матрицами силовых постоянных и коэффициентов влияния. Заметим, что силовых полей в зависимых естественных координатах при заданном силовом поле в независимых координатах может быть сколь угодно много. Эти силовые поля для фундаментальных колебаний дают одни и те же матрицы n_s, L_z и R . Различаются они тем, что для зависимых колебаний дают различные собственные значения («нулевые частоты»), и только каноническое силовое поле для этих колебаний дает нулевые собственные значения. Использование на практике приближенной теории не является ошибкой, так как от приближенной теории легко перейти к инвариантной, сохранив основные параметры колебательной задачи.

С теоретической точки зрения принципиальным является то, что объективные характеристики силового взаимодействия в молекуле отражаются не в приближенном силовом поле, а в каноническом.

Если при масштабировании квантово-механических силовых полей в зависимых естественных координатах полученные масштабирующие множители для совокупностей координат, связанных между собой дополнительными соотношениями, значительно отличаются друг от друга, то задача решается в рамках приближенной теории. Следует отметить, что в рамках квантовой модели DFT/B3LYP метод Пулаи, как показала практика, обладает рядом достоинств, т.к. он дает не сильно различающиеся масштабирующие множители для координат, связанных между собой дополнительными соотношениями. В результате масштабированное силовое поле остается близким к каноническому.

Выводы

Предложен оптимальный алгоритм для перевода колебательной задачи из декартовых колебательных координат в естественные для возбужденных электронных состояний молекул. Алгоритм основан на вычислении декартовых смещений атомов. Разработан метод вычисления масштабирующих множителей Пулаи в зависимых естественных координатах, в котором используются ненормированные собственные векторы колебательной задачи. Исследованы инвариантные свойства преобразования Пулаи для квантово-механических силовых полей в зависимых координатах. На их основе показано, что колебательная задача может быть решена в рамках приближенной теории или в рамках инвариантной теории, что определяется трансформационными свойствами матрицы коэффициентов влияния. Отмечается, что в рамках квантовых моделей CIS, CASSCF DZP и TDFT метод Пулаи, как показывает практика, обладает рядом достоинств, так как он дает не сильно различающиеся масштабирующие множители для координат, связанных между собой дополнительными соотношениями. В результате масштабированное силовое поле остается близким к каноническому.

Список литературы

1. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09; Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2011.
2. Панченко Ю. Н. //Известия РАН. Сер. Хим. 1996. №4. С.800–807.
3. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P. 7037–7047.
4. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. Vol. 102. P.1412–1424.
5. Цауне Ф. Я., Морозов В. П. //Оптика и спектроскопия. 1967. Т. 24. С.90–102.
6. Курамшина Г. М., Вэйхолд Ф., Кочиков И. В. и др. // Журн. физ. хим. 1994. Т. 68, № 3. С. 401–414.
7. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул: в 2 т. М. ; Л.: ГИТТЛ, 1949. 1200с.
8. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. Л.: Наука, 1970. 559с.
9. Березин К. В. //Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94, №3. С. 309–314.
10. Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 526с.

Анализ спектров резонансной флуоресценции молекул при лазерном возбуждении с применением методов *ab initio* и функционала плотности (DFT-методов)

М. К. Березин, Г. Н. Тен, К. В. Березин, В. И. Березин

В работе описывается программа, которая позволяет решать с применением методов *ab initio* и функционала плотности (DFT-методов) как прямую вибронную задачу при наличии изменения геометрии молекулы при электронном возбуждении, так и обратную вибронную задачу при наличии экспериментальных данных для интенсивностей вибронных полос.

Введение

Представлен алгоритм программы для моделирования спектров SVL флуоресценции молекул в рамках квантовых моделей, построенных с применением методов *ab initio* и функционала плотности (DFT-методов).

Вероятности оптических переходов [1]

Поглощение
$$P_{if} = \sum_{\alpha=1}^2 \int_{\Omega} b_{if}^{\alpha}(\Omega) u^{\alpha}(\nu, \Omega) d\Omega.$$

Излучение
$$P_{fi} = \sum_{\alpha=1}^2 \int_{\Omega} a_{if}^{\alpha}(\Omega) d\Omega.$$

Дифференциальные коэффициенты Эйнштейна

$$b_{if}^{\alpha}(\Omega) = \frac{8\pi^3}{h^2} \left| (\vec{e}_{k_{\alpha}} \vec{M}_{if}) \right|^2,$$

$$a_{fi}^{\alpha}(\Omega) = \frac{8\pi^3 \nu^3}{hc^3} \left| (\vec{e}_{k_{\alpha}} \vec{M}_{if}) \right|^2.$$

Момент оптического перехода

$$\vec{M}_{if} = \int \Psi_f^* \vec{M} \Psi_i.$$

Усреднение по ориентациям, интегральные коэффициенты Эйнштейна

$$B_{if} = B_{fi} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left| \vec{M}_{if} \right|^2,$$

$$A_{fi} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \left| \vec{M}_{if} \right|^2 = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{if}.$$

Интенсивности вибронных полос [2,3]

Момент вибронного перехода

$$\vec{M} = \langle f^*(u'_{\sigma}) | M | i(v''_{\lambda}) \rangle.$$

Интенсивность линии поглощения

$$I_{\text{пол}} = \int \alpha_{\nu} d\nu = \frac{8\pi^3 n \nu N}{3hc} |M|^2.$$

Интенсивность линии излучения (флуоресценции)

$$I_{\text{изл}} = \frac{64\pi^4 n^3 \nu^4 N}{3c^3} |M|^2.$$

Приближения Франка–Кондона и Герцберга–Теллера

$$\vec{M}_{\text{отн}} = \frac{\langle (u'_{\sigma}) | (v''_{\lambda}) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} + \frac{1}{\vec{M}_{if}(0)} \sum_t \vec{M}_t \frac{\langle (u'_{\sigma}) | Q_t | (v''_{\lambda}) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} = FK + GT.$$

Эффект Душинского

$$Q' = IQ'' + \Lambda = (L'^{-1}L'')Q'' + L'^{-1}\delta R.$$

Относительная интенсивность линии излучения

$$I_{\text{изл}}^{\text{отн}}(\nu) = \left(\frac{\nu}{\nu_{00}} \right)^4 \left(\frac{\langle (u'_{\sigma}) | (v''_{\lambda}) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} \right)^2 \exp\left(-\frac{h}{kT} \sum_{i=1}^n u'_i \omega'_i\right).$$

Расчет интегралов Франка–Кондона (ИФК) и интенсивностей вибронных полос для резонансной флуоресценции

Флуоресценция с нулевого уровня

$$\langle 0 | V_1(j) V_2(f) V_3(g) V_4(r) \rangle.$$

Флуоресценция с уровня тона и обертона

$$\langle U_1(i) | V_1(j) V_2(f) V_3(g) V_4(r) \rangle.$$

Флуоресценция с уровня комбинационного тона

$$\langle U_1(i) U_2(y) | V_1(j) V_2(f) V_3(g) V_4(r) \rangle.$$

Для алгоритмизации расчета интенсивностей в спектрах резонансной флуоресценции создано **13 модулей**, с помощью которых выполняется расчет указанных выше интегралов Франка – Кондона

(ИФК). Для этого были получены аналитические формулы для общих членов сумм, входящих в ИФК [4]:

$$SVL1 = \sqrt{u1!v1!} \frac{A_{ij}^{s1} C_{ij}^{t1} E_{ij}^{m11}}{s1!t1!m11!} \frac{B_i^{\alpha'_i} B_j^{\alpha''_i}}{|\alpha'_i!|\alpha''_i!},$$

где $\alpha'_i = u1 - 2s1 - m11$, $\alpha''_i = v1 - 2t1 - m11$.

$$SVL2 = \sqrt{u1!v1!v2!} \frac{A_{ij}^{s1} C_{ij}^{t1} C_{ij}^{t2} E_{ij}^{m11} E_{ij}^{m12} (2C_{ij})^{k12}}{s1!t1!m11!} \frac{B_i^{\alpha'_i} D_j^{\alpha''_i} D_f^{\alpha'_i}}{|\alpha'_i!|\alpha''_i!|\alpha'_i!},$$

где $\alpha'_i = u1 - 2s1 - m11 - m12$, $\alpha''_i = v1 - 2t1 - k12 - m11$, $\alpha'_i = v2 - 2t2 - k12 - m12$.

Управление модулями

Задающая матрица NS11

Задающая матрица	Тип перехода	Неравенства для квантовых чисел
1	1-u1(i)...v1(1)	v1
0	2-u1(i)...v1(5)v2(5)	v1 = v2
0	3-u1(i)...v1(4)v2(9)	v1 < v2
0	4-u1(i)...v1(2)v2(2)v3(7)	v1 = v2 < v3
0	5-u1(i)...v1(2)v2(3)v3(6)	v1 < v2 < v3
0	6-u1(i)...v1(3)v2(3)v3(3)	v1 = v2 = v3
0	7-u1(i)...v1(4)v2(4)v3(2)	v1 = v2 > v3
0	8-u1(i)...v1(2)v2(2)v3(2)v4(2)	v1 = v2 = v3 = v4
0	9-u1(i)...v1(1)v2(1)v3(1)v4(5)	v1 = v2 = v3 < v4
0	10-u1(i)...v1(1)v2(1)v3(3)v4(3)	v1 = v2 < v3 = v4
0	11-u1(i)...v1(1)v2(1)v3(2)v4(4)	v1 = v2 < v3 < v4
0	12-u1(i)...v1(2)v2(2)v3(2)v4(1)	v1 = v2 = v3 > v4
0	13-u1(i)...v1(1)v2(2)v3(2)v4(3)	v1 < v2 = v3 < v4

Сравнение с экспериментом

Узкими частотными интервалами автоматически выделяются линии для сравнения с экспериментом (матрица INU1)

$$INU1 = \begin{pmatrix} \nu & \nu - \Delta\nu & I_{оп}^{отн} & I_{выч}^{отн} \\ 30396 & 30395.9 & 1.40 & 1.32 \\ 29719 & 29718.9 & 0.90 & 0.93 \\ 29042 & 29041.9 & 0.36 & 0.46 \\ 28365 & 28364.9 & 0.17 & 0.18 \\ 27688 & 27687.9 & 0.04 & 0.06 \end{pmatrix}$$

Линия сравнения задается матрицей IST1

$$IST1 = \begin{pmatrix} j & v1 \\ f & v2 \\ g & v3 \\ r & v4 \end{pmatrix}$$

ВЫВОД РЕЗУЛЬТАТОВ НА ПЕЧАТЬ (матрица RESU1)

$$RESU1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & y \\ 0 & 0 & 0 & 0 & l \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u4 \\ 6 & 6 & 6 & 6 & j \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g \\ 0 & 0 & 0 & 0 & r \\ 1 & 2 & 3 & 4 & v1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v4 \\ -1.201 & 1.055 & -0.780 & 0.513 & ИФК \\ 30396 & 29719 & 29042 & 28365 & \Omega \\ -677 & -1354 & -2031 & -2708 & \Delta\Omega1 \\ 1.320 & 0.931 & 0.464 & 0.183 & IF \end{pmatrix}$$

Матрица содержит 20 строк (16 строк – номера и квантовые числа осцилляторов (8+8) для возбужденного и основного электронных состояний, интегралы Франка–Кондона (ИФК), частоту квантового перехода (Ω), сдвиг частоты перехода от линии возбуждения ($\Delta\Omega1$), относительную интенсивность квантового перехода (IF)). Отдельный столбец соответствует одному электронно-колебательному (вибронному) переходу

Исходные данные программы моделирования спектров sv1 флуоресценции

d -смещения нормальных координат (в ед. $\overset{\circ}{A}(a.e.m)^{1/2}$)	$\omega02$ -частоты нормальных колебаний в основном электронном состоянии	$\omega01$ -частоты нормальных колебаний в возбужденном электронном состоянии	Z-матрица Душинского
i00 = 1(10,100) – шкала для интенсивности 0-0 перехода	$\nu00$ – частота вибронного перехода		$I0 = 10^{-2}$ – ограничитель минимальной интенсивности, выводимой на печать

Управляющие параметры

ND = 1 или 0 – расчет с учетом или без учета эффекта Душинского	NU = 1 или 0 – вводится или не вводится матрица частотных интервалов
---	--

Заключение

Программа позволяет решать с применением методов *ab initio* и функционала плотности (DFT-методов) как прямую вибронную задачу при наличии изменения геометрии молекулы при электронном

возбуждении, так и обратную вибронную задачу при наличии экспериментальных данных для интенсивностей вибронных полос. Последняя решается в интерактивном режиме путем вариации смещений нормальных координат с последующим вычислением изменения геометрии молекулы при электронном возбуждении.

Список литературы

1. Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции. Минск: Изд-во АН БССР, 1963.
2. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
3. Грибов Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997.
4. Березин К. В., Березина Р.И. Формула и алгоритм расчета многомерных интегралов Франка – Кондона. Проблемы оптической физики. Саратов, 2002. С. 148–150.

Туннельные эффекты при колебаниях заместителей в ароматических соединениях и их идентификация по смещениям атомов заместителей

М. К. Березин, Г. Н. Тен, К. В. Березин, В. И. Березин

В рамках методов *ab initio* и функционала плотности (DFT-методов) выполнен расчет геометрии и частот колебаний заместителей в замещенных ароматических соединениях. Дана оценка смещений атомов при колебаниях заместителей, которая в ряде случаев позволяет предсказать наличие туннельного эффекта.

Введение

Методы молекулярной спектроскопии широко применяются для изучения структуры и спектральных свойств многоатомных молекул, как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях. Среди спектральных аналитических методов особое место занимают методы колебательной спектроскопии молекул. В основе колебательной спектроскопии лежит теория колебаний молекул [1–4]. Прогресс компьютерной техники в последние годы, наряду с развитием теоретических методов [5], таких как методы *ab initio* и метод функционала плотности, позволяет проводить расчеты различных свойств и характеристик сложных молекулярных систем и осуществлять теоретическую интерпретацию нормальных колебаний. Создание мощных комплексов программ [6] для персональных компьютеров предоставляет исследователю возможность прогнозировать спектральные характеристики молекулярных систем. Наибольшие успехи в этой области достигнуты при расчете равновесных структур и спектральных характеристик — частот нормальных колебаний, силовых полей, электрооптических параметров молекул в основном электронном состоянии.

Одним из методов исследования равновесных геометрических структур и частот нормальных колебаний молекул в возбужденных электронных состояниях является метод конфигурационного взаимодействия с однократными возбуждениями (CIS). Этот метод реализует модель с учетом электронной корреляции. Необходимо при этом заметить, что изучение возбужденных состояний молекул методами *ab initio* не столь успешно из-за заметных погрешностей в определении частот колебаний и, в особенности, геометрических структур молекул в этих состояниях, которые могут превышать соответствующие изменения при возбуждении молекул [4].

Получаемые при расчете возбужденных состояний силовые поля, так же как и для основного электронного состояния требуют эмпирической коррекции или масштабирования [7–10]. Наиболее распространенным методом масштабирования силовых полей в настоящее время является метод Пулаи [11], основанный на конгруэнтном преобразовании силовых постоянных.

Методы масштабирования квантово-механических силовых полей реализуются в системе естественных колебательных координат и значение масштабирующих множителей зависит от типа используемых координат. Первоначально для проведения масштабирования использовались локально симметризованные независимые естественные координаты, в последнее же время эффективным оказалось использование зависимых естественных координат [12].

Возможности корректировки результатов квантово-механических расчетов с целью их приближения к эксперименту путем решения обратных спектральных задач делает эти методы наиболее перспективными. Поэтому теоретический анализ спектров многоатомных молекул "из первых принципов" с привлечением современных квантово-механических расчетных методов представляет собой актуальную проблему молекулярной спектроскопии и физики молекул в целом.

Целью работы является квантово-механический расчет спектральных характеристик, равновесных структур монозамещенных бензола методами *ab initio* и функционала плотности в основном и возбужденном электронных состояниях и решение на их основе обратных задач колебательной и вибронной спектроскопии.

В результате реализации поставленной цели было обнаружено наличие туннельных эффектов, связанных с выходом атомов заместителей из плоскости бензольного кольца с последующим прохождением через потенциальный барьер. В рамках используемых теоретических методов описать процесс перехода через барьер не представляется возможным. Однако, как показано в данной работе, имеется возможность предсказать возникновение туннелирования на базе используемых теоретических методов.

Критерии для предсказания туннельных эффектов для атомов заместителей

Впервые наличие туннельного эффекта было установлено экспериментально в молекуле моноаминозамещенного бензола-анилина и 2-аминопиридина по аномальному распределению интенсивностей в вибронных спектрах [13]. Эффект связан с инверсионным колебанием аминогруппы и обусловлен неплоским строением молекул из-за выхода атома азота из плоскости ароматического кольца. Некомпланарность молекул, содержащих аминогруппу, наблюдается в основаниях нуклеиновых кислот, аминотриазине [14] и подтверждается вращательным анализом вибронных полос в анилине [15].

Выполненный нами расчет в рамках метода CIS подтверждает некомпланарность анилина и аминопиридина как в основном так и в возбужденном электронном состояниях. В то же время галоидо- и метилзамещенные соединения сохраняют компланарность при электронном возбуждении.

Анализ решения колебательной задачи в рамках метода V3LIP показал, что в инфракрасном спектре анилина присутствует колебание (571 см^{-1}) с аномально высокой интенсивностью, но которое не проявляется в экспериментальном спектре, что позволило заключить, что оно представляет собой актуальное колебание аминогруппы, которое порождает инверсионное колебание, приводящее к туннельному эффекту. Частота этого колебания изменяется и переходит в частоту инверсионного колебания, которая наблюдается в инфракрасном спектре анилина. В возбужденном электронном состоянии частота актуального колебания аминогруппы изменяется (323 см^{-1}) и оно идентифицируется по аномально высокому значению вычисленной производной от дипольного момента молекулы по нормальной координате (аналогу инфракрасной интенсивности). На рисунке показаны частоты и амплитуды смещений атомов для актуальных колебаний в анилине и расстояния атомов аминогрупп от плоскости бензольного кольца. Видно, что в основном электронном состоянии амплитуда смещения атома азота N_7 при актуальном колебании достаточно велика (0.019 Å) и составляет одну треть от равновесного расстояния атома азота (0.059 Å) от плоскости бензольного кольца. В возбужденном электронном состоянии эти величины соответственно (0.033 Å) и (0.034) практически выравниваются, и атом азота может легко совершить инверсию и оказаться по другую сторону от плоскости бензольного кольца.

На актуальных колебаниях могут существенно сказываться эффекты ангармоничности.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сформулировать теоретические критерии для выявления туннельных эффектов (инверсионных колебаний) аминогруппы в молекулярных спектрах монозамещенных ароматических соединений:

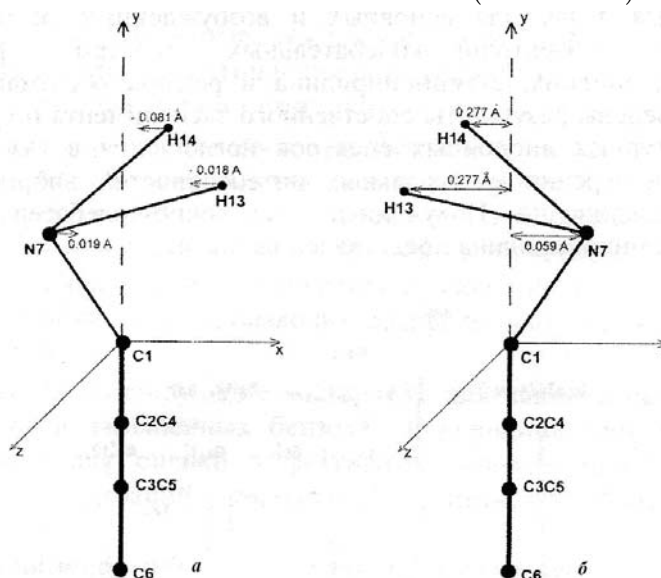
- теоретическим критерием для выявления туннельных эффектов аминогруппы в молекулярных спектрах может служить аномально высокое значение вычисленной интенсивности в спектре ИК для гармонического колебания аминогруппы и отсутствие такой линии в экспериментальном спектре.
- теоретическим критерием для выявления туннельных эффектов и ангармоничности колебаний аминогруппы в вибронных спектрах может служить аномально высокое значение производной от дипольного момента по нормальной координате для гармонического колебания аминогруппы ((аналог инфракрасной интенсивности).

Список литературы

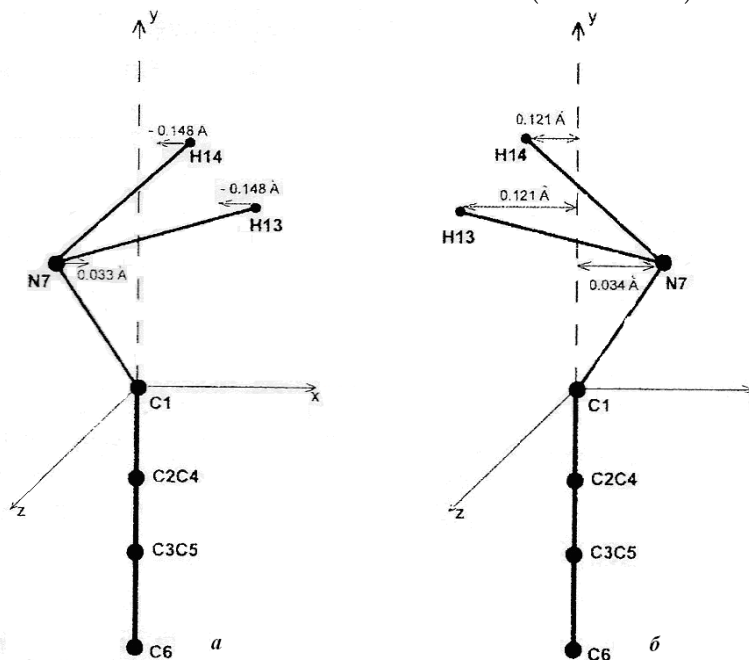
1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул: в 2 т. М.; Л.: ГИТТЛ, 1949. 1200 с.
2. Грибов Л. А. Введение в теорию и расчёт колебательных спектров многоатомных молекул. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. 124 с.
3. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнев Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. Л.: Наука, 1970. 559 с.

4. Грибов Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д. Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997. 475 с.
5. Попл Дж. // УФН. 2002. Т. 172, №3. С.349– 356.
6. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 09; Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2011.
7. Кон В. // УФН. 2002. Т.172, №3. С.336 – 348.
8. Веске А. D. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 98, №7. P. 5648 – 5652.
9. Lee C., Jang W., Parr R. G. // Phys. Rev. 1988. Vol.37B, №2. P. 785–789.
10. Панченко Ю. Н. //Известия РАН. Сер. Хим. 1996. №4. С.800 – 807.
11. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. //J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P.7037 – 7047.
12. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A. 1998. Vol.102. P.1412 – 1424.
13. Brand J. C. D., Williams D. R., Cook T. J. // J. Mol. Spectry. 1966. Vol.20. P.359 – 380.
14. Bludsky O., Sponer J. // J. Chem. Phys. 1996. Vol.105, №24 P. 11042 – 11050.
15. Pietraperzia G., Vecucci M. // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol.335. P. 195 – 200.

Основное электронное состояние ($\omega=571\text{ см}^{-1}$)



Возбужденное электронное состояние ($\omega=323\text{ см}^{-1}$)



Частоты, амплитуды смещений атомов для колебаний, инициирующих инверсию:
a –аминогруппы; *б*– расстояния атомов аминогруппы от плоскости бензольного кольца
 в основном и возбужденном электронных состояниях анилина

Моделирование структуры и спектров гидроксизамещенных бензола

М. А. Эрман, М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, А. Р. Гайсина

В рамках неэмпирических квантовых расчетов электронной структуры гидроксизамещенных бензола проведено исследование формы адиабатического потенциала возможных изомеров соединений.

Введение

Цель данного сообщения – анализ конформационных свойств и колебательных состояний моно- и дигидроксизамещенных бензола, основанный на модельных расчетах параметров адиабатического потенциала соединений в рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP [1] с учетом ангармонизма колебаний.

Принято считать [2,3], что в гидроксизамещенных шестичленных циклических соединениях гидроксильный фрагмент СОН лежит в плоскости кольца, хотя из соображений симметрии, к примеру, для моногидроксизамещенных бензола плоскости бензольного кольца и фрагмента СОН должны быть нормальны друг к другу. Для дигидроксизамещенных бензола (орто-, мета-, пара-) возможно наличие изомеров, связанных с взаимным расположением гидроксильных фрагментов как относительно плоскости шестичленного кольца, так и друг друга.

Ангармоническая модель молекулярных колебаний

Для описания молекулярных колебаний будем исходить из модельного гамильтониана вида [4]

$$2H = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2)/2 + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/4} P_\beta \mu^{1/4} + 1/3 F_{rst} Q^r Q^s Q^t + 1/12 F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u, \quad (1)$$

где $P_\alpha = L(\alpha;sr) Q^s P_r$; $L(\alpha;sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{rstu} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Решение уравнения (1) методами теории возмущения известно [5]

$$E^V = v_s(V_s + 1/2) + \chi_{sr}(V_s + 1/2)(V_r + 1/2). \quad (2)$$

Здесь V_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss}=2 \chi_{ss}$ и $X_s=1/2 \chi_{sr}$.

Полученные нами в рамках классической схемы теории возмущения [6] ангармонические постоянные χ_{sr} в выражении (2) имеют вид [6,7]

$$\chi_{ss} = 1/16 F_{ssss} - 5/48 (F_{sss})^2 / v_s + 1/32 (F_{ssr})^2 (1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r) (1 - \delta_{sr}) \quad (3)$$

$$\chi_{sr} = 1/16 F_{ssrr} - 1/8 (F_{ssr})^2 (1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r)) (1 - \delta_{sr}) + 3/8 (F_{srt})^2 (1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + 1/(v_t + v_r - v_s)) (1 - \delta_{sr}) (1 - \delta_{st}) (1 - \delta_{rt}) + L(\alpha;sr)^2 / (1/(v_s + v_r) + 1/(v_s - v_r))/2. \quad (4)$$

Анализ параметров адиабатического потенциала (квадратичных, кубических и квартичных силовых постоянных), конформационных свойств исследуемых гидроксизамещенных фенола осуществлялся в различных базисах: от 6-31G* до 6-311++G**.

Модельные расчеты проводились для различного положения плоскостей гидроксильного фрагмента относительно плоскости шестичленного кольца. Положительные значения частот крутильного колебания гидроксильного фрагмента (χ_{COH}) достигаются лишь для плоской конфигурации соединения. Этот факт исключает возможность свободного вращения фрагмента ОН относительно оси СО и дает основание предполагать наличие двух локальных минимумов для соответствующего сечения адиабатического потенциала, разделенных высоким потенциальным барьером. Подобная ситуация имеет место для молекулы аммиака [8].

Замещение атома водорода на гидроксильный фрагмент ОН приводит к изменению длин валентных связей бензольного остова в пределах 0.01 \AA . Для валентных углов это изменение не превышает 0.6° . Оптимизация геометрии дает следующую оценку параметрам фрагмента СОН: $R_{\text{CO}} = 1.37 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}} = 0.97 \text{ \AA}$, $A_{\text{COH}} = 108.3 - 109.7^\circ$. Значения смежных валентных углов $\text{ССО} \sim 117^\circ$ и 123° . Смена атомного базиса сказывается на третьем знаке мантиссы для длин связей и втором для валентных углов.

Выбор атомного базиса несущественно отражается на величинах рассчитанных частот фундаментальных колебаний моно- и дигидроксизамещенных бензола в гармоническом приближении. Исключение составляет значение частоты валентного колебания связи ОН. Различие достигает величины $\sim 80 \text{ см}^{-1}$.

Для оценки ангармонического смещения частот фундаментальных колебаний воспользуемся формулами (3) и (4), поскольку формальное использование для этих целей технологии “Gaussian” наталкивается на проблему достоверности результатов расчета кубических и квартичных силовых постоянных.

Для гидроксизамещенных бензола модельные расчеты указанных силовых постоянных, связанных с низкочастотными колебаниями, дают значения, существенно превышающие оценки частот соответствующих фундаментальных колебаний. Вопрос о применимости теории возмущения к таким колебаниям отпадает, а формализованные ангармонические расчеты в рамках технологии “Gaussian” в таком случае лишены смысла.

Таким образом, оценка ангармонического смещения частот для гидроксизамещенных бензола в рамках метода DFT/b3LYP корректно может быть осуществлена лишь для высокочастотной области спектра, к примеру для валентных колебаний связей ОН.

Согласно проведенным модельным расчетам имеет место характеристичность кубических (F_{sss}) и квартичных (F_{ssss}) силовых постоянных (в естественных координатах), значения которых укладываются, соответственно, в интервалы 2590–2610 см^{-1} и 1505–1580 см^{-1} . Кубическими и квадратичными силовыми постоянными, определяющими связь валентных колебаний фрагментов ОН в дигидроксизамещенных бензола, можно пренебречь. Оценить ангармоническое смещение фундаментальных колебаний можно по первым двум слагаемым в выражении (3).

Набор фундаментальных колебаний моно- и дигидроксизамещенных бензола можно разделить на две части. Первая часть включает колебания бензольного остова, вторая связана с колебаниями фрагментов СОН. В табл. 1–4 предложены интерпретации тех фундаментальных колебаний, в которых участвуют фрагменты СОН. При этом мы ограничились лишь интенсивными в спектрах ИК и КР полосами. Интерпретация колебаний бензольного остова (C_6H_5 и C_6H_4) находится в полном согласии с подобной интерпретацией моно- и дизамещенных бензола, представленной в монографии [8] и статьях [9,10].

Интенсивные в ИК и КР спектрах полосы, интерпретированные как валентные колебания связей ОН, служат надежным признаком спектральной идентификации соединений. В рамках каждого типа дигидроксизамещенных бензола по интенсивностям ряда полос в ИК спектрах можно идентифицировать конформационную модель. Для парадигдигробензола (табл.2) это, в первую очередь, полосы $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$, 1200 см^{-1} . Для ортодигидробензола (табл.3) следует обратить внимание на четыре полосы в диапазоне $1370\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$. Полосы в этом же диапазоне позволяют идентифицировать модели метадиброфенола (табл.4). Идентификация соединений в диапазоне ниже 1700 см^{-1} по КР спектрам соединений затруднена ввиду низких значений интенсивностей.

Отметим также хорошее согласие результатов процедуры масштабирования частот колебаний [10] с оценкой ангармонического смещения частот на основании квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала.

Заключение

Результаты проведенного вычислительного эксперимента в рамках предложенной схемы оценки ангармонического смещения полос дают основание утверждать, что методы функционала плотности позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний циклических соединений, содержащих гидроксильные фрагменты. Ангармоническое смещение полос можно оценить с помощью процедуры масштабирования. Использование численных методов для оценки ангармонических параметров адиабатического потенциала, заложенных в технологии “Gaussian”, для низкочастотной области может привести к некорректным результатам.

Таблица 1. Интерпретация колебательного спектра моногидроксифенола

Симметрия	Форма	$\nu_{\text{экс}} [2,3]$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{м}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
A'	$\nu_{\text{ОН}}$	3615	3834	3639	3636	54.1	106
	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1326[8]	1371	1330	1338	35.1	0.32
	ν_{CO}, β	1260	1289	1251	1260	78.5	7.97
	$\beta_{\text{ОН}}, \beta, \nu$	1176	1200	1165	1175	138	4.97
	β_{CO}	423	406	397	405	9.95	0.39
A''	ρ_{CO}, χ	501	516	504	511	13.3	0.10
	$\chi_{\text{ОН}}$	303	342	335	-	111	2.77

Таблица 2. Интерпретация колебательных состояний парадигидроксифенола

Форма колеб.	Модель симметрии C_{2h}				Модель симметрии C_{2v}				
	Тип	ν_T	ν_M	ИК/КР	Тип	ν_T	ν_M	ИК	КР
ν_{OH}	AG	3839	3644	210	A1	3839	3644	42.6	151
ν_{OH}	BU	3838	3643	110	B2	3838	3643	63.7	57.3
ν_{OH}, β_{OH}	BU	1362	1321	59.1	A1	1363	1322	10.1	2.63
β_{OH}, β_{OH}	AG	1361	1320	1.27	B2	1357	1316	102	0.56
ν_{CO}	AG	1295	1257	18.2	A1	1296	1258	0.02	18.5
ν_{CO}, γ, β	BU	1270	1233	165	B2	1271	1233	123	0.27
β_{OH}, β	AG	1205	1170	9.75	B2	1201	1167	325	3.66
$\beta_{OH}, \nu_{CO}, \beta$	BU	1188	1154	282	A1	1186	1152	9.40	4.09
β_{CO}	AG	449	438	0.45	B2	448	438	22.3	0.18
β_{CO}	BU	343	335	17.4	A1	342	335	0.01	0.40
ρ_{CO}, χ	AU	520	508	23.5	B1	519	507	23.6	0.00
χ_{OH}	AU	300	293	221	B1	298	292	219	1.67

Таблица 3. Интерпретация колебательного спектра ортодигидроксифенола

Форма колеб.	Модель симметрии C_s				Модель симметрии C_{2v}				
	Тип	ν_T	ν_M	ИК/КР	Тип	ν_T	ν_M	ИК	КР
ν_{OH}	A'	3850	3655	73.7 106	A1	3835	3640	13.7	171
ν_{OH}		3789	3598	93.9 62.4	B2	3834	3639	101	42.6
ν_{OH}, β_{OH}		1401	1358	36.1 2.37	A1	1379	1337	69.7	7.32
β_{OH}, β_{OH}		1363	1322	66.1 1.61	B2	1370	1328	11.8	1.16
$\nu_{CO}, \nu_{CO}, \beta$		1299	1261	177 7.07	A1	1308	1270	134	7.55
ν_{CO}, β		1274	1236	81.9 1.86	B2	1286	1248	24.2	3.32
β_{OH}, ν_{CO}		1212	1177	44.1 4.25	A1	1200	1165	314	0.45
β_{OH}, β		1170	1137	95.1 3.52	B2	1186	1152	14.4	3.45
β_{CO}		448	438	7.77 0.76	B2	454	443	4.06	1.29
β_{CO}		310	304	5.02 0.27	A1	311	305	12.2	0.63
ρ_{CO}, χ	A''	459	449	4.14 1.04	B1	462	452	1.70	0.28
χ_{OH}		429	419	72.7 1.10	B1	344	336	174	1.45

Таблица 4. Интерпретация колебательных состояний метадиоксифенола

Форма колеб.	Модель сим. C_s			Модель сим. C_{2v}				Модель сим. C_{2v}				
	Тип	ν_M	ИК/КР	Тип	ν_M	ИК	КР	Тип	ν_M	ИК	КР	
ν_{OH}	A'	3639	55.3 110	A1	3641	4.30	206	A1	3641	90.5	158	
ν_{OH}		3637	58.9 96.5	B2	3640	112	1.54	B2	3640	12.2	43.7	
ν_{OH}, β_{OH}		1337	22.5 1.10	B2	1333	139	0.02	A1	1335	56.5	1.47	
β_{OH}, β_{OH}		1307	6.11 3.06	B2	1303	37.7	1.02	A1	1301	30.1	8.37	
ν_{CO}, γ		1295	72.8 7.64	A1	1294	76.6	9.72	B2	1184	98.9	4.95	
β_{OH}, ν_{CO}		1196	13.2 2.81	B2	1201	0.06	0.93	B2	1178	123	0.09	
β_{OH}, ν_{CO}		1170	243 2.92	A1	1181	62.8	4.92	B2	1152	108	4.27	
β		1138	135 2.25	B2	1123	223	0.08	B2	1134	138	0.84	
β_{CO}		468	6.67 0.24	B2	464	17.6	0.20	A1	471	21.9	0.18	
β_{CO}		325	11.7 0.80	A1	326	3.31	0.26	A1	325	4.18	1.40	
ρ_{CO}, χ		A''	668	15.9 0.03	B1	664	15.1	0.04	B1	667	19.5	0.00
χ_{OH}			330	38.2 3.72	B1	327	206	0.02	B1	320	210	4.12

Список литературы

1. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03, Pittsburgh PA: Gaussian.Inc., 2003.
2. Evans J. C. //Spectrochim. Acta. 1960. Vol. 26A, № 16. P.1913–1938.

3. Rao P. R. //Spectrochim. Acta. 2002. Vol.58A, № 14. P.3039–3065.
4. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. //J. Mol. Phys. 1972. Vol.21, № 6. P.1265–1290.
5. Nielsen H. H. // Handbook der Physik. 1953. Vol.37. P.173–313.
6. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2010. №4. С. 53–58.
7. Элькин М. Д., Пулин В. Ф., Осин А. Б. //Вестник СГТУ. 2010. № 4. С.36–40.
8. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
9. Green J. H. S. //Spectrochim. Acta. 1970. Vol.26A, № 9. P.1913–1938.
10. Green J. H. S. //Spectrochim. Acta. 1970. Vol.26A, № 7. P.1503–11533.
11. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: Изд-во СГТУ, 2002. 548 с.

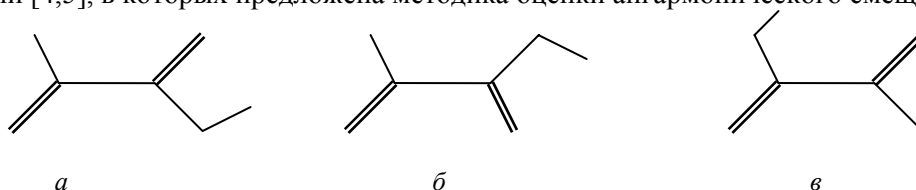
Колебательные спектры глиоксиловой кислоты. Мономеры и димеры

Р. М. Элькин, М. А. Эрман, Е. Ю. Степанович, О. М. Алыкова

В работе представлены результаты численного эксперимента колебательного спектра для мономеров и димеров глиоксиловой кислоты.

Введение

Глиоксиловая кислота (СОН-СООН) является простейшим представителем класса карбоновых кислот. Для ее мономеров возможно наличие различных изомеров (рисунок). Как и все карбоновые кислоты, соединение легко образует димеры с сильной водородной связью, сложная структура колебательных спектров которых в диапазоне выше 2500 см⁻¹ до настоящего времени является темой для научных дискуссий. Достаточно сослаться на публикации [1–3]. Выяснение причин различной интерпретации полос, связанных с валентными колебаниями связей ОН, были, к примеру, предметом публикаций [4,5], в которых предложена методика оценки ангармонического смещения полос.



Молекулярные диаграммы *a*–транс-изомер; *b*–цис-изомер, *v*–транс_В изомер глиоксиловой кислоты

Димеры глиоксиловой кислоты, по нашему мнению, могут служить хорошей иллюстрацией расчетной схемы указанной методики, основанной на использовании оценок параметров адиабатического потенциала соединений из модельных неэмпирических квантовых расчетов. Для карбоновых кислот такие достоверные данные можно получить в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [6]. Для примера сошлемся на публикации [7,8].

Математическая модель ангармонического сдвига колебательных состояний

Вспользуемся известным соотношением для оценки колебательных состояний

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2). \quad (1)$$

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикациях [4,5]

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/\nu_s + 1/32(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1-\delta_{sr}), \quad (2)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{st})(1-\delta_{rt}) + L(a, sr)^2/(\Omega(s;0r) + \Omega(s;-r;0))/2. \quad (3)$$

В соотношениях (1)–(3) $P_\alpha = L(\alpha; sr)Q^\alpha P_r$; $L(\alpha; sr)$ – постоянные Кориолиса, ν_s – частоты гармонических колебаний (в см⁻¹); Q^α – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srut} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы), $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (\nu_s \pm \nu_r \pm \nu_t)^{-1}$ – резонансные функции, n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Величина ангармонического сдвига отдельной полосы фундаментального колебания определяется величиной ангармонических поправок $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \chi_{sr}/2$. Модельные расчеты геометрических параметров и силовых констант осуществлены в базисах 6-311G**, 6-311+G**, 311+G**

[6]. Оптимизация геометрии мономеров приводит к следующим значениям для длин валентных связей (вÅ) и валентных углов ($^{\circ}$): $R_{OH} = 0.97$; $R_{CO} = 1.34$; $R_{C=O} = 1.20$; $R_{CC} = 1.53$; $R_{CH} = 1.11$; $A_{HOC} = 107.8$; $A_{OC=O} = 125.5$; $A_{O=CC} = 121.4(125.2)$; $A_{CC=O} = 124.4(121.5)$; $A_{O=CH} = 123.8$. Значения в скобках относятся к цис-изомеру. Изменение остальных параметров в цис-изомере не превышает величины $\sim 0.6^{\circ}$. Образование димера приводит к изменению параметров карбоксильного фрагмента. На величину $\sim 0.03\text{Å}$ увеличивается длина связи $C=O$ и уменьшается длина связи OH , на величину $\sim 3^{\circ}$ увеличивается значение валентного угла HOC . Длина водородной связи укладывается в интервал $1.68\text{--}1.72\text{Å}$. Смена базиса расчета приводит к изменению расчетных значений $\sim 0.01\text{Å}$ для длин валентных связей и $\sim 0.5^{\circ}$ для валентных углов. Результаты модельных расчетов частот фундаментальных колебаний, ангармонических параметров адиабатического потенциала мономеров и димеров глиоксиловой кислоты представлены в табл. 1–4.

Согласно данным табл. 1 влияние базиса расчета сказывается на расчетном значении частоты валентного колебания связи OH карбоксильного фрагмента. Влиянием диффузионных параметров базиса(+) можно пренебречь. Идентификационным признаком изомеров может служить полоса в диапазоне $1160\text{--}1120\text{ см}^{-1}$, интерпретированная как деформационное колебание связи OH и валентное колебание связи CO , и полоса валентного колебания связи OH , которая для транс_Визомера смещена в низкочастотную область на величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$. Возможная причина – наличие внутримолекулярного взаимодействия между атомом кислорода фрагмента OCH и атомом водорода карбоксильного фрагмента ($R_{OH} = 2.12\text{Å}$). Характерным признаком транс_Аизомера может служить наличие в диапазоне $1340\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ двух полос, интерпретируемых как деформационные колебания связей CH и OH . В цис_Аизомере нижняя граница смещена в длинноволновый диапазон на величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$.

В табл. 2 сопоставлены расчетные значения ангармонических силовых постоянных изомеров глиоксиловой кислоты, связанных с валентным колебанием связи OH . Последняя строка таблицы иллюстрирует оценку ангармонического смещения в различных базисах, полученную по методике из работ [4,5]. Налицо хорошее согласие с подобными данными из таблицы, полученными с использованием технологии [6]. Отметим также, что близкие результаты дает операция масштабирования с параметрами, использованными в работах [7,8].

В табл. 3 предложена интерпретация колебательных спектров циклических димеров глиоксиловой кислоты. Транс-транс и цис-цис димеры принадлежат группе симметрии C_{2h} . Для них выполняется правило альтернативного запрета для интенсивностей. Изомер транс-цис относится к группе симметрии C_s . Понижение симметрии приводит к появлению в спектрах дублетов полос, интерпретированных как колебания карбоксильного фрагмента. Расхождение достигает величины $\sim 180\text{ см}^{-1}$ для валентных колебаний связей OH , для остальных $\sim 100\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что по сравнению с мономерами имеет место заметное смещение полос, интерпретированных как валентное колебание связи $C=O$ карбоксильного фрагмента в длинноволновый диапазон спектра. Такое же смещение, но в высокочастотный диапазон имеет место для полос, интерпретированных как валентное и деформационное колебание связи CO и угла HOC карбоксильного фрагмента. Этот факт согласуется с изменением геометрических параметров карбоксильного фрагмента при образовании димеров соединений.

Существенно смещаются ($\sim 250\text{ см}^{-1}$) в высокочастотную область полосы, интерпретируемые как крутильные (χ_{OH}) колебания связи OH карбоксильного фрагмента. Наряду с валентными колебаниями этой связи их следует считать характеристическими по частоте форме и интенсивности. Явные признаки спектральной идентификации транс-транс и цис-цисизомеров димера глиоксиловой кислоты отсутствуют.

Тот факт, что образование димеров не сказывается на положении полос валентных колебаний связей CH глиоксиловой кислоты, дает основание для надежной интерпретации колебательного спектра димеров в высокочастотном диапазоне (выше 2500 см^{-1}). В указанный диапазон попадают валентные колебания связей CH и OH , обертоны деформационных колебаний связей CH , валентных связей CO , $C=O$ и деформационных колебаний связей CH , OH . При этом интенсивность обертоновых полос, как правило, на порядок меньше интенсивностей полос фундаментальных колебаний.

В табл. 3 приведены данные, полученные с использованием технологии [6] (базис 6-311+**). Представляет интерес сопоставление результатов оценки ангармонического смещения полос, полученных по методике, предложенной в работах [4,5]. В табл. 4 представлены два набора значений ангармонических силовых констант для валентных колебаний связей OH . Первый набор дает оценку параметрам адиабатического потенциала, касающихся связей OH , второй иллюстрирует взаимодействие

связи ОН с водородными связями. Последние четыре строки иллюстрируют вклад в ангармоническое смещение указанных наборов параметров.

Таблица 1. Интерпретация фундаментальных колебаний мономеров глиоксиловой кислоты

Форма колеб.	$\nu_{\text{экс}}$ [8]	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
		6-311G*				6-311G**				6-311+G**			
Транс Аизомер													
Q _{ОН}		3721	3504	46	119	3752	3551	70	113	3752	3553	84	107
q		2959	2797	82	117	2950	2790	75	119	2963	2804	59	115
Q _{С=О}		1835	1810	38	27	1832	1807	38	27	1825	1799	74	31
Q _{С=О}		1821	1789	335	5.1	1819	1788	328	5.2	1803	1771	350	14
$\beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$		1393	1378	26	1.8	1388	1394	33	1.5	1380	1361	39	3.6
β		1379	1345	0.8	4.5	1370	1346	1.1	4.8	1369	1353	5.3	2.4
$\beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$		1206	1166	175	5.8	1195	1156	162	5.5	1187	1148	161	4.3
$\beta_{\text{ОСС}}, Q_{\text{СС}}$		864	844	35	9.2	864	843	36	9.3	861	841	36	10
$\gamma_{\text{СО}}$		653	665	98	1.8	653	659	95	1.8	650	650	91	2.1
$\beta_{\text{ОСС}}, \gamma_{\text{СО}}$		502	493	17	3.7	502	492	17	3.7	501	491	17	3.1
$\beta_{\text{ССО}}$		264	266	7.3	0.8	264	266	7.7	0.8	266	268	8.1	0.8
$\rho_{\text{СН}}$		1021	1003	2.1	4.8	1024	1006	2.1	4.5	1018	1000	3.4	3.2
$\chi_{\text{ОН}}$		700	665	140	4.1	682	651	118	3.7	667	638	115	1.8
$\rho_{\text{СС}}$		528	508	22	1.6	522	503	24	1.6	517	499	32	0.9
Цисизомер													
Q _{ОН}		3724	3509	46	128	3752	3560	71	121	3752	3558	85	120
q		2955	2799	85	122	2943	2789	78	125	2957	2799	63	124
Q _{С=О}		1854	1822	168	8.6	1852	1820	169	8.8	1842	1809	182	11
Q _{С=О}		1837	1814	179	11	1834	1811	172	11	1829	1805	201	16
β		1418	1394	18	1.9	1409	1383	21	1.7	1404	1375	26	0.9
$\beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$		1326	1270	6.6	7.4	1315	1258	9.3	7.2	1302	1234	11	7.4
$\beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$		1157	1124	281	1.3	1148	1117	270	1.2	1139	1104	285	1.8
$\beta_{\text{ОСС}}, Q_{\text{СС}}$		863	845	34	6.5	861	843	33	6.5	858	840	33	8.4
$\gamma_{\text{СО}}$		684	680	45	4.4	684	679	44	4.4	682	676	41	4.6
$\beta_{\text{ОСС}}, \gamma_{\text{СО}}$		474	465	19	3.2	473	466	18	3.2	472	464	19	2.6
$\beta_{\text{ССО}}$		271	273	1.1	0.4	271	273	1.2	0.4	273	275	1.1	0.6
$\rho_{\text{СН}}$		1010	994	1.5	4.7	1013	997	1.5	4.6	1010	994	2.9	3.6
$\chi_{\text{ОН}}$		709	689	143	3.5	690	675	123	3.1	674	657	122	1.1
$\rho_{\text{СС}}$		520	507	20	1.9	513	505	21	1.9	509	499	26	0.8
Транс Визомер													
Q _{ОН}		3641	3419	67	43	3665	3459	97	41	3674	3474	104	46
q		3004	2833	56	122	2994	2824	50	124	3003	2834	40	119
Q _{С=О}		1863	1819	191	22	1861	1818	198	22	1844	1802	241	31
Q _{С=О}		1803	1780	113	15	1801	1778	108	16	1796	1773	120	23
$\beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$		1390	1373	375	3.2	1380	1333	355	2.8	1365	1303	331	1.6
β		1356	1329	16	5.0	1346	1319	12	4.9	1347	1320	26	4.1
$\beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$		1209	1158	0.8	6.8	1212	1154	0.9	7.1	1203	1130	1.3	7.8
Q _{СС}		879	858	48	7.6	878	860	48	7.2	875	854	52	8.5
$\gamma_{\text{СО}}$		691	677	16	1.2	691	678	16	1.2	686	670	16	1.1
$\beta_{\text{ОСС}}$		501	493	5.3	2.9	501	493	5.5	2.9	500	493	6.6	2.7
$\beta_{\text{ССО}}$		290	280	34	0.1	286	278	34	0.1	279	268	33	0.2
$\rho_{\text{СН}}$		1008	993	2.5	4.3	1012	996	2.4	4.1	1006	993	3.6	2.9
$\chi_{\text{ОН}}$		699	669	97	0.5	690	664	81	0.5	670	640	83	0.1
$\rho_{\text{СС}}$		575	562	39	2.5	575	562	37	2.5	568	558	46	1.7

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в ИКС в –км/моль, в СКР в –Å/аеи.

Таблица 2. Кубические и квартичные силовые постоянные мономеров глиоксиловой кислоты

	Транс Анизомер			Цисизомер			Транс Визомер		
	G*	G**	+G**	G*	G**	+G**	G*	G**	+G**
F_{OOO}	2621	2568	2565	2618	2563	2561	2647	2590	2580
F_{OOOO}	1516	1489	1488	1517	1500	1488	1536	1504	1503
F_{OOOZ}	-1201	-1132	-1051	-1203	-1137	-1116	-1514	-1493	-1473
F_{OOOp}	-692	-810	-954	-686	-789	-868	-262	-287	-360
$\Delta v_{анг}$	-254	-241	-242	-253	-237	-240	-264	-249	-247

Таблица 3. Интерпретация фундаментальных колебаний димеров глиоксиловой кислоты

Форма колебаний	Транс-трансизомер			Цис-цисизомер			Цис-трансизомер			
	ν_r	$\nu_{анг}$	Инт	ν_r	$\nu_{анг}$	Инт	ν_r	$\nu_{анг}$	ИК	КР
Q_{OH}	3172	2760	407	3137	2773	442	3153	2798	18	423
q	2967	2807	237	2964	2810	258	2963	2813	60	124
$Q_{C=O}$	1829	1808	61	1832	1812	43	1829	1807	99	22
$Q_{C=O}$	1707	1657	35	1740	1685	26	1718	1667	78	28
$\beta_{OH, Q_{CO}}$	1479	1430	21	1461	1414	21	1474	1427	16	19
β	1370	1342	9.4	1378	1347	10	1370	1343	11	5.1
$\beta_{OH, Q_{CO}}$	1312	1278	8.4	1265	1237	8.1	1313	1276	129	4.2
$\beta_{O=CC, Q_{CC}}$	890	872	16	889	871	15	890	873	32	10
γ_{OCO}	692	695	2.6	710	729	4.7	702	710	29	2.5
$\beta_{O=CC, \gamma_{OCO}}$	526	515	8.6	502	491	11	499	491	5.7	1.9
$\beta_{O=CC}$	287	286	3.1	308	307	0.5	290	289	15	0.7
ρ_{CH}	1021	1006	2.1	1018	998	3.6	1021	1009	0.2	2.2
χ_{OH}	962	962	248	986	957	248	982	951	211	0.3
ρ	581	562	0.7	576	554	0.8	577	567	0.7	0.7
ρ_{CH}	1019	1011	7.4	1014	1004	7.6	1015	1002	2.1	5.2
χ_{OH}	922	920	0.3	949	919	0.4	931	950	37.1	0.3
ρ	587	595	1.4	581	590	0.6	585	590	0.1	0.4
Q_{OH}	3267	2938	3001	3237	2884	3140	3252	2961	3052	1,8
q	2967	2807	129	2964	2810	129	2966	2813	71	129
$Q_{C=O}$	1828	1808	189	1832	1811	220	1833	1811	99	29
$Q_{C=O}$	1764	1724	767	1792	1757	663	1784	1749	641	3.3
$\beta_{OH, Q_{CO}}$	1459	1417	96	1446	1407	68	1450	1409	63	3.1
β	1370	1342	22	1369	1335	43	1375	1344	19	5.1
$\beta_{OH, Q_{CO}}$	1312	1275	218	1273	1244	367	1267	1239	168	4.1
$\beta_{O=CC, Q_{CC}}$	894	876	41	892	875	82	893	875	29	5.4
γ_{OCO}	715	728	108	724	736	131	720	727	90	2.7
$\beta_{O=CC, \gamma_{OCO}}$	520	512	62	505	497	8.7	527	517	26	7.1
$\beta_{O=CC}$	328	324	99	351	346	28	347	344	50	1.8

Первый набор вносит определяющий вклад в ангармоническое смещение частот ($\Delta\nu_1$) валентных колебаний связей OH димеров глиоксиловой кислоты. Зависимость от базиса можно считать несущественной. Второй набор зависит как от конформера, так и от базиса расчета. Если не подвергать сомнению достоверность расчетных данных этой группы ангармонических силовых констант, то ангармоническое смещение полосы симметричного валентного колебания связи OH (Ag) укладывается в интервал $240\text{--}300\text{ см}^{-1}$, для антисимметричного валентного колебания связи OH (Bu) имеем $280\text{--}320\text{ см}^{-1}$. Результаты такой оценки хорошо согласуются с аналогичными данными из табл. 3. Если ограничиться использованием базисов 6-311G** и 6-311+G**, то интервалы суживаются до величины $\sim 10\text{ см}^{-1}$.

Выводы

Результаты проведенного численного эксперимента для мономеров и димеров глиоксиловой кислоты дают основание полагать, что применяемая методика оценки ангармонического смещения полос в высокочастотном диапазоне колебательного спектра мономеров и димеров карбоновых кислот позволяет осуществить достоверную интерпретацию колебательного спектра данного класса соединений.

Таблица 4. Кубические и квартичные силовые постоянные димеров глиоксиловой кислоты

Силовые постоянные	Транс-трансизомер			Цис-цисизомер		
	G*	G**	+G**	G*	G**	+G**
F _{QQQ}	2099	2089	2072	2107	2098	2083
F _{QQOQ}	833	853	837	848	873	855
F _{QOQz}	-587	-550	-577	-559	-417	-517
F _{QOrr}	-643	-606	-630	-627	-586	-602
F _{QOqa}	833	850	834	848	871	853
F _{Qaa}	1996	1966	1963	2003	1973	1972
F _{qqqq}	812	823	810	827	843	829
F _{qqz}	-572	-534	-562	-544	-405	-504
F _{qarr}	-628	-589	-615	-612	-571	-588
F _{QOα}	113	148	133	197	269	261
F _{QOβ}	121	174	177	10	10	0
F _{qαα}	85	115	105	152	210	207
F _{qαβ}	93	135	139	8	8	1
Δv1(Ag)	-193	-193	-189	-193	-178	-190
Δv2(Ag)	-47	-92	-89	-60	-117	-113
Δv1(Bu)	-261	-253	-253	-275	-251	-254
Δv2(Bu)	-27	55	-55	-36	-71	-71

Примечание. Нормальные координаты Q, q, χ, ρ, связаны с симметричными (Ag) и антисимметричными (Bu) валентными колебаниями связей ОН, антисимметричными (Au) и симметричными (Bg) деформационными (крутильными) колебаниями этих связей.

Список литературы

1. Olbert-Majkut A., Ahorás J., Lundell J. et al. // Chemical Physics Letters. 2009. Vol.468. P. 176–183.
2. Durlak P., Latajka Z. // Chemical Physics Letters. 2009. Vol.477. P. 249–254.
3. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. // Spectrochim. Acta. 2010. Vol.77A, № 4. P. 787–794.
4. Элькин М. Д., Пулин В. Ф., Осин А. Б. // Вестник СГТУ. 2010. № 4. С.36–40
5. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2010. №4. С.53–58.
6. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
7. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Пулин В. Ф. // Вестник СГТУ. 2009. №1. С.109–114.
8. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Лихтер А. М. и др. // Естественные науки. 2011. №1. С.212–219.

Интерпретация колебательных спектров мономеров и димеров оксалиновой кислоты

Д. М. Нуралиева, Е. А. Эрман, М. Д. Элькин

На основании модельных неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структур ряда изомеров оксалиновой кислоты исследованы закономерности в поведении параметров адиабатического потенциала карбоксильного фрагмента.

Введение

Оксалиновая (щавелевая, этандионовая) кислота – широко используемое в практических целях соединение. Как и все карбоновые кислоты, легко образует димеры с сильной водородной связью, что наглядно проявляется в виде полос сложной структуры в высокочастотном диапазоне колебательного спектра соединений.

Предметом данной статьи является теоретическое исследование структуры и спектров изомеров оксалиновой кислоты, оценка влияния концевых гидроксильных фрагментов (внутримолекулярное взаимодействие) на электронную структуру карбоксильных фрагментов, участвующих в образовании сильных водородных связей, апробация методики, предложенной в публикациях [1,2], для анализа ангармонического сдвига полос в высокочастотном диапазоне колебательных спектров димеров карбоновых кислот.

Математическая модель ангармонического сдвига колебательных состояний

Для описания колебательных состояний воспользуемся известным соотношением

$$E^n = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

как решением модельного уравнения для описания молекулярных колебаний в рамках адиабатической теории возмущения [3].

$$2H = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2)/2 + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/4} P_\beta \mu^{1/4} + 1/3 F_{rst} Q^r Q^s Q^t + 1/12 F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u. \quad (2)$$

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикациях [1,2]

$$\chi_{ss} = 1/16 F_{ssss} - 5/48 (F_{sss})^2 / v_s + 1/32 (F_{ssr})^2 (1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r) (1 - \delta_{sr}) \quad (3)$$

$$\chi_{sr} = 1/16 F_{ssrr} - 1/8 (F_{ssr})^2 (1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r)) (1 - \delta_{sr}) + 3/8 (F_{srt})^2 (1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + 1/(v_t + v_r - v_s)) (1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) + L(\alpha; sr)^2 / (1/(v_s + v_r) + 1/(v_s - v_r)) / 2 \quad (4)$$

В соотношениях (1)–(4) $P_\alpha = L(\alpha; sr) Q^s P_r$; $L(\alpha; sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; n_s — квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния; F_{srt} и F_{rstu} – кубические и квартичные силовые постоянные. Оценить которые в рамках метода функционала плотности позволяет известная компьютерная технология «Gaussian» [4].

Модельные расчеты осуществлены с использованием базисов: 6-311G** и 6-311+G**, что позволяет оценить влияние диффузионных параметров (+) и достоверность оценки ангармонических параметров адиабатического потенциала, связанных с низкочастотным диапазоном колебательного спектра.

Результаты и их обсуждение

Для мономера щавелевой кислоты возможно наличие четырех изомеров – транс - изомер (группа симметрия C_{2h}), цис - изомер (C_{2v}), ВВ_1 и ВВ_2-изомеры (C_s и C_{2h}). В последних изомерах расстояние между атомом водорода одного карбоксильного фрагмента и атомом кислорода второго фрагмента согласно модельным расчетам оценивается величиной $R_{O=C\dots H} = 2.13 - 2.14 \text{ \AA}$, что дает основание предполагать наличие внутримолекулярного взаимодействия.

Оптимизация геометрии мономера щавелевой кислоты приводит к следующим оценкам валентных связей (\AA) и валентных углов ($^\circ$): $R_{OH} = 0.97 - 0.98$, $R_{OC} = 1.32 - 1.34$, $R_{O=C} = 1.2$, $RCC = 1.54 - 1.55$, $A_{HCO} = 106.8 - 107.8$, $A_{OCO} = 125.2 - 125.4$, $A_{OCC} = 110.1 - 113.5$.

Результаты модельных расчетов фундаментальных колебательных состояний исследуемых мономеров карбоновых кислот приведены в табл. 1.

Налицо проявление межмолекулярного взаимодействия в ВВ-конформерах щавелевой кислоты. Смещение $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ частоты валентного колебания связи ОН характерно для взаимодействия типа Ван-дер-Ваальса. Подтверждением такого предположения может служить несущественный сдвиг ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$) частоты крутильного колебания этой связи (χ_{OH}). Сдвиги полос, интерпретированных как деформационные колебания валентного угла A_{COH} карбоксильного фрагмента (β_{OH}) оцениваются величиной $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Идентификация изомеров по положению полос затруднена. Для транс- и цис-изомеров признаком спектральной идентификации следует считать сильную по интенсивности полосу в ИК спектре в диапазоне $1100 - 1200 \text{ см}^{-1}$. Дублетное расщепление, связанное с наличием двух карбоксильных фрагментов в щавелевой кислоте заметно касается колебаний, интерпретированных как деформационные колебания валентного угла СОН и валентной связи СО.

Расчетные данные для ангармонических параметров адиабатического потенциала мономера щавелевой кислоты, приведенные в табл. 2, указывают, что значения кубических и квадратичных силовых постоянных связи ОН сохраняют свои значения в ряду мономеров карбоновых кислот. Зависимость остальных ангармонических параметров адиабатического потенциала от типа изомера наглядна.

Согласно результатам оптимизации геометрии в димерах симметрии C_{2h} , длины валентных связей карбоксильного фрагмента, участвующего в образовании водородной связи, увеличиваются на величину $\sim 0.02 - 0.03 \text{ \AA}$. На величину $\sim 3^\circ$ увеличивается значение валентного угла СОН. Изменения остальных геометрических параметров не превышает 0.005 \AA для длин валентных связей и 0.8° для валентных углов. Значение водородной связи 1.68 \AA .

Результаты модельных расчетов ангармонических силовых постоянных колебательных состояний димеров щавелевой кислоты симметрии C_{2h} представлены в табл. 3. Заметное различие наблюдается для квадратичных силовых постоянных, связанных с крутильными колебаниями гидроксильного фрагмента.

Образование водородных связей приводит к смещению в низкочастотный диапазон частот валентного колебания связей ОН карбоксильного фрагмента. Оно достигает величины $\sim 800 \text{ см}^{-1}$. На величину $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область спектра смещается полоса крутильного колебания связи ОН. В указанном диапазоне эта полоса обладает заметной интенсивностью в спектре ИК и может служить признаком спектральной идентификации димеров карбоновых кислот. Имеет место дублетное расщепление остальных частот колебаний карбоксильного фрагмента, характер поведения интенсивностей которых согласуется с результатами, представленными в публикациях [1,2,5,6].

Идентификация транс-транс- и цис-цисдимеров по колебательным спектрам затруднена. Возможным исключением является полоса в диапазоне 1340-1360 см^{-1} , интерпретированные как деформационные колебания валентного угла C-OH .

Таблица 1. Интерпретация колебательных состояний мономеров этандионовой кислоты

Форма колеб.	$\nu_{\text{эксп}}$ [7,8]	Трансизомер				Цисизомер				ВВ_1-изомер			
		ν_{T}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{T}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{T}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Этандионовая (щавелевая) HOOC-COOH													
ν_{OH}	3560	3762	3579	151	189	3747	3543	158	260	3663	3451	263	77
$\nu_{\text{C=O}}$	1800	1837	1804	0	3	1846	1814	524	16	1851	1815	526	0
$\nu_{\text{C=O}}$		1832	1801	639	34	1831	1797	52	7.6	1831	1793	0	36
$\beta_{\text{OH}}, \nu_{\text{OC}}$	1423	1399	1360	0	4.5	1405	1363	72	3.1	1428	1389	0,00	1.8
$\beta_{\text{OH}}, \nu_{\text{OC}}$	1325	1323	1314	29	0.0	1313	1293	16	6.0	1329	1256	813	0
$\beta_{\text{OH}}, \nu_{\text{OC}}$	1195	1204	1161	0	5.7	1173	1130	396	3.7	1215	1164	0	16
$\nu_{\text{OC}}, \beta_{\text{OH}}$		1137	1105	523	0	1160	1123	169	0.1	1198	1158	27	0
$\nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{OCO}}$	800	787	772	0	14	785	768	7.5	13	823	812	0	7.2
ν_{OCO}	625	641	636	129	0	650	643	77	1.9	675	667	22	0
χ_{OH}	660	661	672	267	0	680	654	265	0.4	685	661	212	0
$\nu_{\text{CC}}, \chi_{\text{OH}}$	405	417	394	19	0	419	399	18	0.1	463	456	66	0

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности: в ИКС – в км/моль , в СКР – в $\text{Å}^2/\text{а.е.м.}$

Таблица 2. Кубические и квартичные силовые постоянные в мономерах этандионовой кислоты, см^{-1}

F	Транс-	Цис-	ВВ_1-	F	Транс-	Цис-	ВВ_1-
F_{OOO}	1796	1808	1815	F_{ppOO}	-976	-637	-844
F_{xxO}	1006	1544	1317	F_{ppxx}	1349	1217	1441
F_{ppO}	1557	969	1301	F_{pppp}	2102	774	1446
F_{qqO}	1795	1806	1814	F_{qqOO}	748	732	743
F_{OOOO}	748	732	741	F_{qqxx}	-636	-1001	-849
F_{xxOO}	636	1003	-850	F_{qqpp}	-976	-637	-843
F_{xxxx}	878	2145	1444	F_{qqqq}	748	732	743

Примечание. Символ p обозначает нормальное колебание симметрии B_g , интерпретированное как крутильное колебание связи OH . Символ q – нормальное колебание симметрии B_u , интерпретированное как валентное колебание связи OH .

Таблица 3. Кубические и квартичные силовые постоянные в димерах щавелевой кислоты, см^{-1}

F	Т Т	Ц Ц	ВВ_2	F	Т Т	Ц Ц	ВВ_2
F_{QQQ}	2082	2085	2065	F_{pppp}	582	538	1042
F_{xxQ}	771	757	811	F_{ppQQ}	-612	-569	-648
F_{ppQ}	831	814	876	F_{ppxx}	527	538	949
F_{qqQ}	1963	1964	1959	F_{qqQQ}	837	914	827
F_{QQQQ}	840	916	830	F_{xxqq}	-551	-515	-584
F_{xxQQ}	-567	-529	-599	F_{ppqq}	-596	-555	-633
F_{xxxx}	487	459	924	F_{qqqq}	811	886	805

Заключение

Результаты проведенных модельных расчетов структуры изомеров щавелевой кислоты, сопоставление полученных результатов с аналогичными данными для ряда другим представителей класса карбоновых кислот дают основание утверждать, что как в мономерах, так и в димерах проявляется свойство характеристичности фундаментальных колебаний карбоксильного фрагмента. Предлагаемая методика позволяет устранить неоднозначность в интерпретации высокочастотного диапазона колебательного спектра димеров карбоновых кислот. Реализуется возможность получения достоверных данных в предсказательных расчетах параметров адиабатического потенциала для сложных представителей класса карбоновых кислот и построения на их основе структурно-динамических моделей соединений.

Список литературы

1. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2010. №4. С. 53–58.
2. Элькин М. Д., Пулин В. Ф., Осин А. Б. // Вестник СГТУ. 2010. №4. С.36–40.
3. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. // J. Mol. Phys. 1972. Vol.21, № 6. P.1265–1290.
4. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburg PA.: Gaussian Inc., 2003.
5. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Гречухина О. Н. и др. // Естественные науки. 2011. №1. С.206–212.
6. Элькин М. Д., Нуралиева Д. М., Гордеев И. И. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2011. №1. С.35–42.
7. Frost R. L., Jing Y., Ding Z. // Chinese Bulletin. 2003. Vol.48, № 17. P.1844–1852.
8. Mac E. M. S., Fanste R., Petterson M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol.104. P. 6956–6961.

Моделирование колебательных спектров гидроксизамещенных бензойной кислоты

Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, М. В. Карташев, О. Н. Гречухина

Проведены модельные расчеты конформационной и электронной структуры мономеров и димеров салициловой кислоты.

Введение

Данное сообщение касается изомеров ортогидроксизамещенных бензойной кислоты, поскольку в этом случае может иметь место проявление межмолекулярного взаимодействия между карбоксильным (COOH) и гидроксильным фрагментами. Практический интерес к указанным соединениям наглядно просматривается в периодической печати. Сошлемся, для примера, на публикации [1–3].

Цель данного сообщения – теоретический анализ параметров адиабатического потенциала возможных изомеров СК, интерпретация колебательных состояний, выявление признаков спектральной идентификации соединений.

Математическая модель ангармонического сдвига колебательных состояний

Для описания ангармонического сдвига колебательных состояний воспользуемся известным соотношением

$$\Delta E^n = \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2). \quad (1)$$

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикации [4]

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1-\delta_{sr}), \quad (2)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{st})(1-\delta_{rt}) + L(\alpha;sr)^2/(\Omega(s;0r) + \Omega(s;-r;0))/2. \quad (3)$$

В соотношениях (3)–(4) $P_\alpha = L(\alpha;sr)Q^s P_r$; $L(\alpha;sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srut} – кубические и квадратичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы), $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$ – резонансные функции, n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния,

Модельные расчеты осуществлены в базисах 6-311G*, 6-311G**, 311+G** [5]. Отметим, что учет диффузионных параметров базиса (+, ++) сказывается на расчетном значении частот крутильных колебания связи ОН. Сдвиг в низкочастотную область спектра достигает величины $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Качественная оценка интенсивностей полос в спектрах ИК и КР сохраняется. Значения валентных углов СОН гидроксильного фрагмента меняются в пределах $107.2\text{--}110.7^\circ$. Для карбоксильного фрагмента – $105.3\text{--}110.7^\circ$.

Весь набор фундаментальных колебаний изомеров СК можно разделить на две части. Первая часть относится к колебаниям бензольного остова (C_6H_4). Полученные здесь результаты (табл. 1) полностью согласуются с выводами монографии [6] и публикации [7] относительно свойств характеристичности колебаний ортозамещенных бензола. Наличие внутримолекулярного взаимодействия (механизм – водородная связь) между гидроксильным и карбоксильным фрагментами иллюстрирует табл. 2.

Для изомеров И2 и И3 оптимизированное расстояние между атомом водорода СОН фрагмента и атомом кислорода СООН группы оценивается соответственно величиной 1.79 и 1.73 Å. Имеет место существенное смещение в длинноволновый диапазон спектра (~ 200 и 400 см^{-1}) частот валентных колебаний связей ОН гидроксильного фрагмента. Для карбоксильного фрагмента валентное колебание

связи ОН для И изомеров следует считать характеристичным по частоте, форме и интенсивности. Для идентификации изомеров можно использовать и интенсивность полосы $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$, интерпретируемую как валентное колебание связи СО карбоксильного фрагмента. Деформационные колебания угла СОН карбоксильного и гидроксильного фрагментов по форме смешиваются с деформационными колебаниями валентных углов ССН (β) бензольного остова. Идентификация изомеров по этим полосам затруднена. Внутримолекулярное взаимодействие наглядно проявляется в поведении полосы крутильного (неплоского) колебания связи ОН гидроксильного фрагмента ($\chi_{\text{ОНн}}$), что также можно использовать для спектральной идентификации изомеров. Различие в положении полос, интерпретируемых как крутильные колебания связей ОН карбоксильного фрагмента ($\chi_{\text{ОНс}}$), можно использовать для идентификации И_Р изомеров (исключая И1_Р).

В табл. 3 приведены оценочные значения кубических и квадратичных силовых постоянных связей ОН. Следует признать, что зависимость от принадлежности к тому или иному изомеру несущественна, что дает основание использовать указанные параметры в предсказательных модельных расчетах соединений с гидроксильными фрагментами.

Таблица 1. Интерпретация колебаний бензольного остова в мономерах СК

Форма колеб.	$\nu_{\text{эксп}}$ [11]	$\nu_{\text{анг}}$		И 1		И 2		И 3		И 4	
		Мин	Макс	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q, β , γ	1609	1608	1621	96	49	50	15	113	38	65	38
Q, β , γ	1583	1578	1589	9.6	6.9	58	13	64	7.9	33	18
β ,Q	1500	1479	1498	15	3.7	86	1.0	18	0.7	18	4.7
β ,Q	1448	1445	1478	137	1.3	34	21	134	4.1	57	2.3
β ,Q	1300	1308	1327	111	3.1	14	19	41	9.0	72	6.2
β	1156	1161	1167	25	11	156	6.0	42	15	89	8.9
Q, γ , β	1120	1084	1137	11	0.5	44	2.3	57	3.0	97	0.1
Q, β	1052	1024	1050	17	18	9.1	18	79	12	41	19
γ	830	848	855	26	5.3	11	4.1	10	5.5	24	5.1
γ	582	561	567	15	6.6	2.7	8.6	10	7.1	5.0	8.2

Таблица 2. Интерпретация фундаментальных колебательных полос карбоксильного(с) и гидроксильного (н) фрагментов в изомерах мономера СК

Рота-меры	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
	$\chi_{\text{ОНн}}$			$\chi_{\text{ОНс}}$			$\chi_{\text{C=O}}$			χ_{COH}			χ_{COc}		
И1	3627	61	114	3571	76	158	1750	356	44	1255	48	9.9	1115	182	1.4
И1_Р	3645	81	114	3499	206	21	1789	324	41	1248	39	5.7	1109	83	0.9
И2	3468	286	92	3570	76	142	1789	391	61	1250	125	3.2	1061	97	8.6
И3	3188	306	65	3570	106	144	1705	392	57	1280	61	2.1	1072	59	1.3
И3_Р	3228	349	57	3630	41	33	1719	337	60	1258	244	7.3	1070	19	2.2
И4	3617	58	124	3580	85	148	1779	362	62	1273	22	6.6	1042	120	4.1
И4_Р	3634	68	113	3617	35	45	1820	321	48	1250	196	18	1031	50	10
	$\beta_{\text{ОНс}},\beta$			$\beta_{\text{ОНс}},\beta$			$\beta_{\text{ОНс}},\beta_{\text{ОНн}},\beta$			$\chi_{\text{ОНс}}$			$\chi_{\text{ОНн}}$		
И1	1347	85	7.6	1179	133	33	1180	59	4.3	616	64	6.5	383	97	2.6
И1_Р	1370	461	6.0	1240	39	5.7	1149	9.2	7.7	615	78	0.7	253	131	4.7
И2	1172	35	12	1295	93	10	1238	113	15	541	152	5.7	571	37	0.5
И3	1180	241	20	1227	39	9.3	1389	169	16	563	81	6.4	737	41	1.2
И3_Р	1153	2.3	12	1237	155	9.3	1383	134	15	416	48	0.5	800	84	0.7
И4	1168	67	13	1318	89	4.0	1177	145	21	567	83	7.0	398	100	2.5
И4_Р	1277	303	2.9	1184	24	15	1322	44	1.1	497	81	1.5	347	105	2.4

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} . Интенсивности: в спектрах ИК– в Км/моль , в спектрах КР– в $\text{Å}^2/\text{а.е.м.}$

Образование циклических димеров возможно лишь для И-изомеров. Далее ограничимся рассмотрением тех из них, что обладают симметрией C_{2h} . Результаты соответствующих модельных расчетов фундаментальных колебательных состояний для гидроксильного и карбоксильного фрагментов СК приведены в табл. 4 и 5. Димеризация не влияет на положение полос валентных колебаний связей

СН (табл. 4), однако энергетическая щель между расчетными значениями частот колебаний связей ОН и СН в гармоническом приближении может оказаться величиной менее 10 см^{-1} и в том случае имеет место перераспределение расчетных значений интенсивностей. В табл. 4 это помечено звездочкой. Отметим только, что факт перераспределения интенсивностей связан со смешиванием форм колебаний, рассчитанных при решении задачи в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Смешивание форм есть результат численных методов решения задачи о собственных векторах при наличии квазивырожденных значений собственных чисел. Выбором базиса расчета от этой проблемы можно уйти [4].

Согласно результатам модельных расчетов (табл. 5), на величину $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ смещаются полосы валентных колебаний связей ОН карбоксильного фрагмента. Для плоских деформационных колебаний ($\beta_{\text{ОНс}}$) и крутильных колебаний ($\chi_{\text{ОНс}}$) имеет место смещение в высокочастотный диапазон колебательного спектра на величины ~ 120 и 310 см^{-1} соответственно. Этот факт хорошо согласуется с результатами модельных расчетов колебательных состояний для димеров бензойной и пиридинкарбоксильных кислот [8]. Отметим также, что характер проявления свойств указанных полос в циклических димерах СК симметрии Cs сохраняется.

Таблица 3. Кубические и квадратичные силовые постоянные связей ОН в изомерах СК, см^{-1}

Силовые постоянные	Бензойная кислота		Карбоксильный фрагмент		Гидроксильный фрагмент	
	Мономер	Димер	Мономер	Димер	Мономер	Димер
F_{000}	2395	1532	2348-2384	1520-1540	2420-2535	1368-1416
F_{0000}	1345	705	1329-1369	679-700	1360-1473	609-613

Таблица 4. Интерпретация колебаний связей СН в мономерах и димерах СК

И С			И С-И С			И В			И В-И В		
ν_r	ИК	КР	ν_r	ИК	КР	ν_r	ИК	КР	ν_r	ИК	КР
3211	4.4	145	3210	39	281	3221	1.8	99	3219	1.9	189
3199	5.9	125	3199	58	306	3193*	1187	395	3192	1155	395
3191	10	107	3190	41	247	3176	8.6	93	3176	28	229
3171	6.0	81	3170	14	191	3147	12	91	3148	38	191

Таблица 5. Интерпретация колебаний карбоксильного и гидроксильного фрагментов в димерах салициловой кислоты

Форма колебаний	И D-И D				И В-И В			
	ν_r	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$\rho_{\text{ОНh}}$	3509	3239	518	257	3816	3635	112	261
$\rho_{\text{ОНс}}$	3233	2910	6280	0	3199	2890	4793	0
$\rho_{\text{C=O}}$	3145	2805	0	1177	3096	2722	0.0	1106
$\beta, \beta_{\text{СОHс}}$	1702	1646	1043	0	1756	1719	1071	0
$\beta_{\text{ОНh}}, \beta$	1681	1626	0	242	1710	1661	0	297
$\beta_{\text{СОHс}}, \beta$	1520	1473	0	9.3	1493	1468	0	45
$\beta_{\text{ОНh}}, \beta$	1485	1439	245	0.0	1458	1417	129	0
$\beta_{\text{СОHс}}, \beta$	1416	1373	110	81	1370	1336	72	12
$\rho_{\text{СОh}}, \rho_{\text{СОс}}, \beta$	1366	1327	261	204	1326	1304	346	7.2
$\beta, \beta_{\text{ОНh}}$	1348	1307	419	0.7	1345	1311	361	43
$\gamma_{\text{СОс}}, \gamma$	1254	1217	188	1.7	1207	1181	70	12
$\gamma_{\text{СОс}}, \gamma$	792	771	25	64	784	784	28	43
$\beta_{\text{ССОh}}, \beta_{\text{ССОс}}$	675	658	80	2.4	668	661	54	2.3
$\beta_{\text{СС=Ос}}$	547	533	35	12	548	545	49	6.3
$\beta_{\text{ССОh}}$	468	457	51	12	432	433	51	10.6
$\beta_{\text{ССС}}$	383	375	10	3.2	373	364	9.1	5.8
$\rho_{\text{ОНс}}$	296	290	62	7.1	272	277	36	0.9
$\rho_{\text{ОНс}}$	960	935	232	0.0	988	968	192	0.0
$\rho_{\text{ОНс}}$	909	885	0	0.7	942	924	0.0	0.9
$\chi_{\text{ОНh}}$	748	729	133	2.1	410	535	188	5.2

Приведенные в табл. 3 оценочные значения ангармонических силовых постоянных связей ОН карбоксильного фрагмента показывают, что основной вклад в ангармоническое смещение полос валентных колебаний этих связей в длинноволновый диапазон вносят кубические силовые постоянные F_{QQQ} (формулы (2) и (3)). Квадратичные силовые постоянные нивелируют это смещение на величину $\sim 80 \text{ см}^{-1}$. Остается открытым вопрос об учете влияния кубических силовых постоянных, связанных с влиянием водородной связи (вопрос достоверности их квантовомеханических оценок). Полученные оценки для указанных кубических постоянных $\sim 150 \text{ см}^{-1}$. Такой же порядок величины имеют и частоты валентных и деформационных колебаний водородных связей. Подробно этот вопрос для димеров карбоновых кислот рассмотрен в публикации [9].

Проявление внутримолекулярного взаимодействия в димерах СК имеет тот же характер, что и в мономерах, что можно использовать в качестве самого надежного признака спектральной идентификации димеров.

Заключение

Проведенные модельные расчеты конформационной и электронной структуры мономеров и димеров салициловой кислоты, сравнение с имеющимися экспериментальными данными дают основание использовать предложенную методику анализа ангармонического смещения полос в спектрах карбоновых кислот для построения структурно-динамических моделей замещенных бензойной кислоты.

Список литературы

1. Jadrijevic M., Takac M., Topic D. // Acta Pharm. 2004. Vol.54. P.1777–1797.
2. Bunacia A. A., Abooul-Enein H. Y., Flesdin S. // Canadian journal of analytical sciens and spectroscopy. 2006. Vol.54, № 5. P. 253–259.
3. Sing Y. D., Das R., Sing R. A. // African journal of biochemistry researd. 2007. Vol.1, № 2. P.19–23.
4. Элькин М. Д., Пулин В. Ф., Осин А. Б. // Вестник СГТУ. 2010. № 4. С. 36 – 39.
5. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Caussian 03. Revision B.03. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
6. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 550 с.
7. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Гречухина О. Н. и др. // Естественные науки. 2011. №1. С.206–212.
8. Элькин М. Д., Нуралиева Д. М., Гордеев И. И. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2011. №1. С.35–42.
9. Элькин М. Д., Бабков Л. М. // Изв. Сарат. ун-та. Новая сер. 2011. Т.11. Сер. Физика, вып.1. С.20–25.

Структурно-динамические модели пировиноградной кислоты

Е. А. Джалмухамбетова, П. М. Элькин, Е. Ю. Степанович, Т. А. Шальнова

На основании модельных DFT расчетов параметров адиабатического потенциала мономеров и димеров пировиноградной кислоты предложена интерпретация колебательных состояний изомеров соединения.

Введение

Пировиноградную кислоту (рисунок, $X=CH_3$) можно рассматривать как метилзамещение гликоликовой кислоты.

Интерпретация колебательного спектра пировиноградной кислоты в конденсированном состоянии, предложенная в работе [1] для валентных колебаний связи ОН карбоксильного фрагмента для мономера и димера соединения, связана с широкими полосами в ИК спектрах -3400 и $2960, 3025 \text{ см}^{-1}$ соответственно. И если для димера такой результат согласуется с модельными расчетами, проведенными для таких простейших представителей класса карбоновых кислот, как муравьиная, уксусная, акриловая кислоты [2–4], то для мономера полоса смещена в длинноволновый диапазон на величину $\sim 100 \text{ см}^{-1}$.

Авторы публикаций [5–7] также расходятся в оценке значений (3432 и $3556, 3579 \text{ см}^{-1}$) фундаментальной частоты валентного колебания связи ОН карбоксильного фрагмента.

Такого типа разногласия в интерпретации полос для высокочастотного диапазона колебательного спектра соединений класса карбоновых кислот являются предметом дискуссий на страницах периодической печати до настоящего времени. Сошлемся, для примера, на публикации [8–10].

Цель данной работы – оценка параметров адиабатического потенциала возможных мономеров и циклических димеров пировиноградной кислоты в рамках квантового метода функционала плотности

DFT/b3LYP [11], интерпретация колебательных состояний соединения, выявление признаков спектральной идентификации его изомеров.

Математическая модель ангармонического сдвига колебательных состояний

Для описания ангармонического сдвига колебательных состояний воспользуемся соотношением

$$\Delta E^n = \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2), \quad (1)$$

являющимся решением модельного уравнения для описания молекулярных колебаний в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка [12].

$$2H = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2)/2 + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/4} P_\beta \mu^{1/4} + 1/3 F_{rst} Q^r Q^s Q^t + 1/12 F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u. \quad (2)$$

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикации [13]

$$\chi_{ss} = 1/16 F_{ssss} - 5/48 (F_{sss})^2 / v_s + 1/32 (F_{ssr})^2 (\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1 - \delta_{sr}), \quad (3)$$

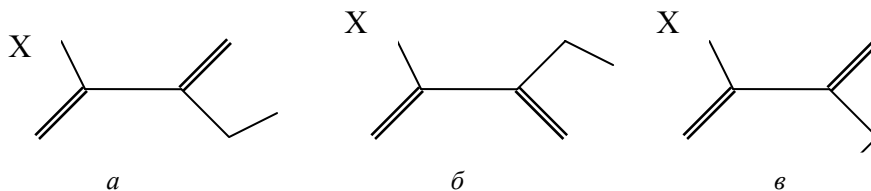
$$\chi_{sr} = 1/16 F_{ssrr} - 1/8 (F_{ssr})^2 (\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r) (1 - \delta_{sr})) + 3/8 (F_{srt})^2 (\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t)) (1 - \delta_{sr}) (1 - \delta_{st}) (1 - \delta_{rt}) + L(\alpha;sr)^2 / (1/(v_s + v_r) + 1/(v_s - v_r))/2. \quad (4)$$

В соотношениях (1)–(4) $P_\alpha = L(\alpha;sr) Q^s P_r$; $L(\alpha;sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{rstu} – кубические и квадратичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы), $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$ – резонансные функции, n_s — квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Величина ангармонического сдвига отдельной полосы фундаментального колебания определяется величиной ангармонических поправок $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \chi_{sr}/2$.

Модельные расчеты параметров адиабатического потенциала осуществлены в базах 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G**. Отметим, что учет поляризационных (**) и диффузионных эффектов базиса на интерпретацию колебательных состояний не влияет. Расхождение в положении полос в пределах 30 см^{-1} .

Оптимизация геометрии осуществлялась в предположении, что все три мономера принадлежат группе симметрии Cs (рисунок). Транс-транс и цис-цис циклические димеры обладают симметрией C_{2h} . Для них соблюдается правило альтернативного запрета в спектрах ИК и КР. Влиянием базиса расчета на расчетные значения длин валентных связей и валентных углов можно пренебречь. В рассмотренных мономерах они изменяются в пределах (длины связей в Å, углы в °): $R_{OH} = 0.97\text{--}0.98$, $R_{OH} = 1.34\text{--}1.35$, $R_{C=O} = 1.20\text{--}1.21$, $R_{CC} = 1.55\text{--}1.56$, $R_{C-C} = 1.50\text{--}1.51$, $A_{НОС} = 107.2\text{--}107.7$, $A_{ОС=O} = 124.2\text{--}124.5$, $A_{ОСС} = 111.6\text{--}112.3$, $A_{ССС} = 114.5\text{--}117.9$.



Изомеры пировиноградной кислоты: а– Транс-, б–Цис-, в–ВВ

Димеризация, согласно расчетам, приводит к увеличению длины связей ОН, С=О и уменьшению длины связи СО карбоксильного фрагмента СООН на величину $\sim 0.02 \text{ Å}$. Увеличение угла НОС достигает величины $\sim 3^\circ$, угла ОС=О $\sim 2^\circ$. Длина водородной связи меняется в пределах $1.68\text{--}1.70 \text{ Å}$.

Результаты модельных расчетов колебательных спектров мономеров и димеров пировиноградной кислоты, оценка ангармонических силовых постоянных представлены в табл. 1–6. Как следует из табл. 1, частота валентного колебания связи ОН в ВВ-изомере смещена в длинноволновую часть спектра на величину $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с транс- и цисизомерами.

Если не ставить под сомнение экспериментальные данные из работы [1], то в жидкой фазе вещества проявляется именно ВВ-изомер. В изолированных матрицах, согласно экспериментальным данным из работы [6], присутствовали транс- или цисизомеры. Идентификационным признаком ВВ-изомера может служить сильная по интенсивности в ИК спектре полоса $\sim 1330 \text{ см}^{-1}$, интерпретируемая как деформационное колебание валентного угла НОС ($\beta_{ОН}$) карбоксильного фрагмента. Спектральная идентификация транс- и цисизомеров затруднена.

Данные, приведенные в табл. 2, указывают, что определяющий вклад в ангармонический сдвиг ($\Delta\nu$) полосы валентного колебания связи ОН вносят кубическая (F_{QQQ}) и квартичная (F_{QQQQ}) силовые

постоянные этой связи. Их зависимостью от изомера можно пренебречь. Влияние остальных ангармонических параметров адиабатического потенциала определяется величиной $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с результатами из публикаций [2–4]. Отметим, что величина $\Delta\nu$ в табл. 2, 3 рассчитана с помощью соотношений (3) и (4). Для операции масштабирования использованы параметры из работ [2–4].

Табл. 3 наглядно указывает на тот факт, что операция масштабирования с параметрами из работ [2–4] не применима к оценке ангармонического сдвига полос, интерпретируемых как валентные колебания связей ОН в димерах карбоновых кислот.

Таблица 1. Интерпретация фундаментальных колебаний изомеров мономера пировиноградной кислоты

Форма колеб.	$\nu_{\text{экср}} [1]$	Трансизомер				Цисизомер				ВВ-изомер			
		ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Q _{ОН}	3400	3753	3557	79	124	3745	3558	69	152	3641	3424	118	43
Q _{С=О}	1771	1810	1778	155	19	1838	1775	179	10	1842	1780	263	18
Q _{С=О}	1747	1799	1766	293	15	1814	1753	242	11	1780	1720	129	18
$\beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$	1346	1369	1359	43	4.9	1331	1292	16	5.2	1374	1333	364	0.8
$\beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$	1210	1218	1156	34	3.7	1186	1152	106	3.9	1240	1204	81	7.8
Q _{СО} , β	1150	1140	1110	239	1.7	1131	1099	237	0.9	1150	1117	71	2.7
$\beta, Q_{\text{СС}}$	950	970	949	44	2.1	977	951	23	2.9	979	953	19	2.1
$\gamma_{\text{СО}}$	701	739	722	13	15	729	711	11	12	766	747	9.2	8.7
$\gamma, \gamma_{\text{СО}}$	610	596	590	74	0.9	611	597	36	4.1	609	594	17	2.6
$\beta_{\text{СС}}$	540	514	512	1.7	2.6	481	470	9.1	1.5	525	513	3.3	2.4
$\gamma_{\text{СС}}$	406	387	380	1.2	2.4	398	389	3.3	3.2	390	382	10	1.9
$\beta_{\text{СС}}$	230	249	245	9.6	0.1	255	250	1.2	0.1	252	247	25	0.2
$\rho_{\text{СС}}$	740	732	719	45	0.5	732	713	49	0.1	732	714	17	0.1
$\chi_{\text{ОН}}$	626	615	592	98	1.5	615	601	92	2.2	681	664	99	1.1
$\rho_{\text{СС}}$	401	381	370	0.1	0.4	385	376	0.2	0.6	395	386	18	0.1

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} . Интенсивности: в спектрах ИК – в км/моль , в спектрах КР – в Å/а.е.м.

Таблица 2. Ангармонический сдвиг полосы валентного колебания связи ОН для изомеров мономера пировиноградной кислоты

Изомер	-E	ν_{Γ}	$\nu_{\text{м}}$	$\nu_{\text{анг}}$	F_{QQQ}	F_{QQQQ}	$F_{\text{QQ}\alpha\alpha}$	$\Delta\nu$
Транс-	342.511	3753	3565	3557	2563	1489	-1489	-225
Цис-	342.508	3745	3558	3556	2562	1509	-1399	-219
Транс_В-	342.514	3641	3462	3424	2586	1491	-1131	-203

Для спектральной идентификации циклических димеров можно использовать положение полос валентных колебаний связей ОН ($\Delta\nu \sim 60 \text{ см}^{-1}$). По остальным полосам это затруднительно.

Смещение полос валентных колебаний связей ОН в длинноволновую область спектра, а крутильных ($\chi_{\text{ОН}}$) в коротковолновый диапазон, характер поведения интенсивностей этих полос в ИК и КР спектрах димеров пировиноградной кислоты находятся в полном согласии с результатами, представленными для димеров простейших представителей класса карбоновых кислот в работах [2–4]. Это касается также и поведения полос, интерпретированных как деформационные колебания угла НОС ($\beta_{\text{ОН}}$).

Таблица 3. Ангармонический сдвиг полос валентных колебаний связей ОН для димеров пировиноградной кислоты

Димер	Сим.	ν_{Γ}	$\nu_{\text{м}}$	$\nu_{\text{анг}}$	F_{QQQ}	F_{QQQQ}	F_{Qq}	F_{QQq}	$F_{\text{QQ}\alpha\alpha}$	$F_{\text{QQ}\alpha}$	$F_{\text{QQ}\beta}$	$-\Delta\nu$
Транс- транс-	Ag	3170	3027	2819	2068	829	1966	829	-1201	212	39	277
	Bu	3265	3115	2952	-	807			-1174	168	30	307
Цис- цис-	Ag	3123	2984	2761	2073	904	1968	905	-1101	176	147	281
	Bu	3223	3076	2920	-	884			-1080	141	116	310

Последние две таблицы касаются интерпретации колебаний метильной группы. Принято считать их характеристическими по частоте, форме и интенсивности [14]. Для пировиноградной кислоты это правило имеет исключение, что и помечено в табл. 4–6 звездочкой. Его можно использовать для спектральной идентификации изомеров.

Таблица 4. Интерпретация фундаментальных колебаний димеров пировиноградной кислоты

Форма колеб.	Транс-трансдимер						Цис-цисдимер					
	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	КР	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	КР	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК
Q_{OH}^*	3170	2819	535	3265	2952	3266	3123	2761	132	3223	2920	3421
$Q_{\text{C=O}}$	1814	1782	40	1814	1782	278	1816	1785	29	1816	1785	255
$Q_{\text{C=O}}^*$	1698	1651	26	1755	1718	701	1732	1679	23	1785	1746	702
$\beta_{\text{OH}}, Q_{\text{CO}}$	1393	1363	5.7	1392	1362	66	1392	1364	5.4	1392	1364	97
$\beta_{\text{OH}}, Q_{\text{CO}}$	1319	1284	7.6	1320	1280	179	1286	1258	3.8	1296	1265	330
Q_{CO}, β	1174	1152	1.3	1171	1148	308	1178	1152	1.4	1172	1146	262
β, Q_{CC}	976	972	4.2	976	973	44	981	975	4.8	981	974	45
γ_{CO}	777	764	19	797	784	28	773	762	18	792	780	18
$\gamma, \gamma_{\text{CO}}$	613	609	8.3	620	615	66	622	617	11	623	617	94
β_{OCC}	526	528	6.1	536	537	54	501	508	6.6	522	528	20
γ_{OCC}	409	411	7.1	398	394	9.3	428	431	6.7	412	409	12
β_{OCC}	281	288	0.8	307	314	91	279	317	0.3	316	330	13
χ_{OH}	922	939	0.1	965	973	214	944	948	0.2	986	978	211
ρ_{CC}	720	725	0.9	719	711	1.7	718	720	0.5	717	711	1.6
ρ_{CC}	420	419	0.5	408	407	7.1	425	424	0.8	413	411	7.2
χ_{CC}	90	111	0.8	80	79	1.8	87	90	0.8	82	75	0.9

Таблица 5. Интерпретация колебаний метильной группы в изомерах пировиноградной кислоты

Форма колеб.	$\nu_{\text{эксп}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	Трансизомер		Цисизомер		ВВ-изомер	
				ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
q	3025	3151	3006	5.6	60	7.4	69	5.1	59
q	2934	3041	2913	0.1	147	0.1	155	0.5	148
α, β	1431	1458	1413	14	8.8	25	7.4	15	9.3
β	1361	1395	1356	11	0.7	42	2.4	5.7	2.1
β, Q_{CC}^*	950	976	951	44	2.1	23	2.9	19	2.1
q	2981	3096	2951	2.3	53	2.9	53	0.6	53
α, β	1418	1461	1416	12	6.7	12	6.9	12	6.5
β	1027	1036	1022	1.2	0.5	1.4	0.4	1.8	0.4

Таблица 6. Интерпретация колебаний метильной группы в димерах пировиноградной кислоты

Форма колеб.	Транс-трансдимер				Цис-цисдимер			
	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
q*	3151	3009	23	122	3150	2996	42	577
q	3040	2931	0.1	304	3041	2921	0.1	303
α, β	1470	1428	69	27	1466	1427	72	17
α, β	1456	1447	10	15	1440	1399	12	31
β, Q_{CC}	976	974	44	4.2	981	975	45	4.8
q	3096	2952	4.7	97	3097	2946	4.7	101
α, β	1461	1440	24	14	1464	1436	25	15
β	1039	1025	8.7	1.1	1042	1023	16	1.1

Заключение

Представленные результаты модельных расчетов параметров адиабатического потенциала мономеров и димеров пировиноградной кислоты, их сопоставление с экспериментальными данными по ИК и КР спектрам соединений дает основание утверждать следующее. Предлагаемая методика оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах карбоновых кислот позволяет

интерпретировать сложную структуру спектра в диапазоне свыше 2500 см^{-1} , осуществлять достоверные предсказательные расчеты колебательных состояний соединений класса карбоновых кислот.

Список литературы

1. Roy U. J., Katon J. E., Phillips D. B. // *J.Mol. Structure*. 1981. Vol.74. P.75–84.
2. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Пулин В. Ф. // *Вестник СГТУ*. 2009. №1. С.109–114.
3. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А. // *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии*. 2010. №4. С. 53–58.
4. Элькин М. Д., Бабков Л. М. // *Изв. Сарат. ун-та. Новая сер.* 2011. Т.11. Сер. Физика, вып.1. С.20–25.
5. Du D. M., Fu A. B., Zhou Z. Yu. // *Chinese chemical letter*. 2000. Vol.11, № 5. P.447–450.
6. Reva I. D., Stepanian S. G., Adamovich L. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2001. Vol.105. P.4773–4780.
7. Kakker R., Chadha P., Verna D. // *Internet electron J. Molecular design*. 2006. № 5. P.27–48.
8. Olbert-Majkut A., Ahorás J., Lundell J. et al. // *Chemical Physics Letters*. 2009. Vol.468. P. 176–183.
9. Durlak P., Latajka Z. // *Chemical Physics Letters*. 2009. Vol.477. P. 249–254.
10. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. // *Spectroch. Acta*. 2010. Vol.77A, № 4. P. 787–794.
11. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. *Gaussian 03. Revision B.03*. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
12. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. // *J. Mol. Phys.* 1972. Vol.21, № 6. P.1265–1290.
13. Элькин М. Д., Пулин В. Ф., Осин А. Б. // *Вестник СГТУ*. 2010. № 4. С.36–40
14. Сverdlov L. M., Kovner M. A., Krainov E. P. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. М.: Наука, 1970. 559 с.

Структурно-динамические модели фторбензойной кислоты

П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, М. В. Карташов, П. Н. Гречухина

На основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры изомеров 2,3,4- и 2,3,6-трифторбензойной кислоты дана интерпретация колебательных спектров мономеров и димеров соединений.

Введение

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей 2,3,4- и 2,3,6-трифторзамещенных бензойной кислоты (ТФБК) с учетом ангармонизма колебаний, полная интерпретация колебательных состояний мономеров и димеров соединения, выявление признаков спектральной идентификации изомеров ТФБК.

Исследование структуры и спектров фторированных ароматических бензойных кислот – это один из этапов изучения физико-химических свойств лигандов (бензойной и салициловой кислот) с металлами. Подробно об этом в литературном обзоре работ [1,2].

В указанных работах предпринята попытка интерпретации колебательных спектров 2,3,4- и 2,3,6- ТФБК на основании модельных расчетов геометрии частот фундаментальных колебаний в рамках метода функционала плотности *DFT/b3LYP* [3]. Однако проведенное исследование было ограничено рамками гармонического приближения теории молекулярных колебаний, что затрудняет интерпретацию сложной структуры спектра в диапазоне свыше 2500 см^{-1} для димеров соединений. Отсутствует сопоставление расчетных данных для возможных изомеров, отличающихся положением атомов фтора относительно карбоксильного фрагмента. В мономерах 2,3,4- и 2,3,6-трифторбензойной кислоты таких положений два, в димерах – три.

Модельные расчеты структуры и спектров ТФБК

Данные по оптимизации геометрических параметров исследуемых ТФБК приведены в таблицах цитируемых работ [1,2]. Интерес представляет их сопоставление с соответствующими параметрами бензольного остова и карбоксильного фрагмента бензойной кислоты. Изменение длин валентных связей и валентных углов бензольного цикла не превосходит 0.1 \AA и 2.7 \AA . В пределах 4 \AA различаются смежные валентные углы для заместителей. Длины связей CF укладываются в интервал $1.33 - 1.34\text{ \AA}$ (в фторбензолах $\sim 1.3\text{ \AA}$ [4]). Геометрические параметры карбоксильного фрагмента отличаются соответственно на величину $\sim 0.02\text{ \AA}$ и $\sim 0.4\text{ \AA}$ от тех, что представлены в работах [5–7].

Образование димера приводит к оценке длины водородной связи $\sim 1.65 - 1.66\text{ \AA}$. При этом длина связи CO карбоксильного фрагмента увеличивается на величину $\sim 0.03\text{ \AA}$, связи C=O уменьшается на величину $\sim 0.05\text{ \AA}$, что сказывается на смещении соответствующих полос в колебательном спектре

димеров соединения. Изменения остальных геометрических параметров касаются третьего знака мантиссы для валентных связей и второго для валентных углов.

Оценка энергий колебательных состояний многоатомной молекулы осуществлялась по известному соотношению

$$E_v = v_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2), \quad (1)$$

где n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния, χ_{sr} – постоянные ангармоничности, вычисляемые по формулам из работы [5]

$$\begin{aligned} \chi_{ss} &= 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r) (1 - \delta_{sr}), \\ \chi_{sr} &= 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r)) (1 - \delta_{sr}) + 3/8(F_{srr})^2 (1/(v_s + v_r + v_l) + \\ &+ 1/(v_l - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_l - v_r) + 1/(v_l + v_r - v_s))(1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{rl}) + L(a;sr)2/(1/(v_s + v_r) + 1/(v_s - v_r))/2. \end{aligned} \quad (2)$$

Оценка значений кубических F_{ssr} и квартичных F_{ssrr} силовых постоянных в выражениях (2) – (3) осуществлялась в рамках метода функционала плотности *DFT/b3LYP* с базами *6-311G*** [3]. Отметим сразу, что влиянием диффузных параметров атомного базиса (+,++) можно пренебречь.

Результаты модельных расчетов фундаментальных колебательных состояний исследуемых ТФБК представлены в табл. 1–3. Из рассмотрения исключены частоты валентных колебаний и неплоские колебания связей СН бензольного остова, а также полосы низкой интенсивности в спектрах ИК и КР. К ним относятся плоские деформационные колебания связей CF, крутильные колебания шестичленного цикла. Указанные колебания проявляются в низкочастотном диапазоне (ниже 400 см⁻¹). Полосы, щель для которых согласно модельным расчетам не превышает 10 см⁻¹, представлены в таблицах одной строкой с суммарной интенсивностью.

Анализ расчетных данных для мономеров исследуемых ТФБК (табл.1,2) показывает, что смещение полос в изомерах не превосходит величины ~25 см⁻¹, качественная оценка интенсивностей сохраняется. Следовательно, спектральная идентификация изомеров по колебательным спектрам затруднена.

Таблица 1. Интерпретация колебательных состояний изомеров трифторбензойной кислоты

Форма колебаний	Изомер 1			Изомер 2			Форма колебаний	Изомер 1			Изомер 2		
	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР		$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР
2,3,4-трифторбензойная кислота													
ν_{OH}	3572	95	148	3584	101	140	$Q_{CO,\beta}$	1099	118	2.1	1113	161	3.6
$Q_{C=O}, \nu_{OH}$	1737	332	45	1757	368	66	γ, β, Q_{CF}	1033	109	2.4	1030	125	4.6
Q, γ, β	1602	143	64	1602	116	55	γ, Q_{CC}, Q_{CF}	917	26	1.1	907	63	0.3
Q, γ, β	1583	17	2.8	1584	2.4	3.8	γ_{OCO}	686	47	22	678	71	26
Q, β	1492	102	2.7	1489	114	1.2	β_{CF}, β_C	623	13	3.1	610	15	0.5
Q, β	1453	154	1.8	1456	191	14	$\gamma_{OCO}, \gamma, \beta_{CC}$	566	47	1.4	582	27	3.3
ν_{OH}, Q_{CC}	1353	210	19	1330	123	11	$\rho_{C-C}, \rho_{CC}, \rho$	763	81	0.2	761	72	0.6
Q_{CF}, β, Q	1273	107	14	1277	61	9.1	ρ_{CF}, χ	681	14	0.6	677	10	0.2
Q_{CF}, γ, ν_{OH}	1225	42	3.6	1233	59	3.1	$\chi_{OH}, \chi, \rho_{CF}$	620	33	3.1	604	20	1.4
β, ν_{OH}	1211	20	12	1213	35	8.2	$\rho_{CF}, \chi, \chi_{OH}$	580	26	3.3	577	38	4.3
β, ν_{OH}	1164	238	11	1150	159	18	$\chi, \rho_{CC}, \rho_{CF}$	526	13	1.3	517	31	2.4
2,3,6-трифторбензойная кислота													
ν_{OH}	3571	92	146	3570	92	145	Q_{CO}, β, ν_{OH}	1101	72	6.4	1115	53	5.4
$Q_{C=O}$	1749	366	43	1747	369	45	β, Q_{CF}, γ	1008	116	1.7	1016	61	3.4
Q, β, γ	1608	61	36	1608	61	37	Q_{CC}, γ, Q_{CF}	920	55	5.1	908	85	2.7
Q, β, γ	1581	28	9.5	1581	6.1	4.4	γ	738	30	1.8	737	39	1.4
β, Q	1474	299	2.1	1472	335	2.5	$\gamma_{OCO}, \beta_{C-C}$	687	37	16	685	60	15
β, Q	1418	29	5.7	1423	51	11	β_{CF}	618	10	3.7	612	9.1	2.8
ν_{OH}	1340	118	3.1	1340	87	1.2	β_{CF}, γ_{OCO}	554	33	3.7	568	21	6.4
Q_{CF}, Q, β	1298	7.7	32	1295	4.4	23	ρ, χ	818	66	0.4	815	62	0.5
β	1234	100	1.2	1233	162	3.4	$\rho_{CF}, \chi, \chi_{OH}$	692	18	0.3	691	19	0.1
ν_{OH}, β, Q_{CF}	1194	164	13	1191	41	8.1	ρ_{CF}, χ	617	51	1.4	622	54	1.7
β, ν_{OH}, Q_{CF}	1148	78	5.9	1146	157	15	χ_{OH}, χ	595	41	4.8	587	38	4.7

Образование димеров ведет к образованию дублетов в колебательном спектре соединения. При этом наибольшее расхождение дублетных полос имеет место для колебаний карбоксильного фрагмента. Для первых двух изомеров ТФБК соблюдается правило альтернативного запрета на интенсивности в спектрах ИК и КР [4], что и отражено в табл. 3. Для третьего изомера правило не соблюдается, что связано с появлением в спектре ИК полосы, интерпретируемой как валентное колебание связи С=О 1,2,3- ТФБК. Соответствующая полоса в спектре 2,3,6-ТФБК имеет слабую интенсивность.

Таблица 2. Интерпретация колебательных состояний димера 2,3,4-трифторбензойной кислоты

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$ [1]	Изомер 1			Изомер 2			Изомер 3		
		$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Q _{OH}	-	2955	5457	0.00	2944	5946	0.00	2962	5640	3.58
Q _{OH}	-	2780	0.00	1056	2780	0.00	1059	2780	0.02	1058
Q _{C=O}	1694	1687	850	0.00	1702	1077	0.00	1697	928	26.0
Q _{C=O}	1622	1637	0.00	201	1656	0.00	322	1644	28.7	234
$\beta_{\text{OH},\beta}$	1485	1456	169	41.9	1458	467	4.11	1461	322	17.5
$\beta_{\text{OH},\beta}$	1440	1449	0.00	3.15	1438	0.00	89.2	1443	106	43.2
β_{COH}	1431	1425	450	0.00	1414	208	0.00	1418	285	6.61
$\beta, \beta_{\text{OH},\gamma_{\text{CF}}}$	1284	1297	1038	169	1288	134	11.1	1297	541	97.7
Q _{CC,\gamma,\beta_{\text{OH}}}	1240	1273	191	11.2	1268	820	121	1273	516	68.4
$\beta, \gamma_{\text{CF},\gamma}$	1221	1223	20.7	4.93	1224	35.6	24.7	1223	31.7	14.6
$\beta, \gamma_{\text{CF},\gamma}$	-	1203	109	1.20	1215	41.6	1.84	1214	76.3	1.16
$\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$	775	764	37.6	0.00	764	50.5	0.00	764	40.3	1.99
γ_{OCO}	716	706	91.6	43.7	700	58.5	45.1	704	79.2	45.0
$\beta_{\text{CF},\gamma, \gamma_{\text{OCO}}}$	639	630	26.7	12.3	626	4.45	9.96	629	15.7	11.4
$\beta_{\text{CF},\gamma, \gamma_{\text{OCO}}}$	604	582	17.0	5.60	594	88.1	4.96	593	47.8	5.33
β_{CCO}	463	450	101	0.00	452	85.9	0.00	452	94.2	1.80
β_{CF}	379	370	0.00	12.7	382	0.00	18.5	376	0.56	15.7
β_{CF}	-	233	52.5	2.08	238	24.3	0.41	237	38.4	1.31
χ_{OH}	970	969	206	0.00	963	201	0.00	966	196	0.03
$\rho, \rho_{\text{C-C}}, \chi$	755	758	58.5	3.27	759	63.1	3.30	759	60.8	3.28

Спектральная идентификация изомеров в димерах ТФБК по положению полос затруднена, однако для этих целей можно использовать существенное различие в интенсивности полос в спектральном диапазоне 1400–1200см⁻¹ для 1,2,3-ТФБК. Для 2,3,6-ТФБК такая возможность не реализуется.

Следует отметить свойство характеристичности колебаний бензольного остова (диапазон 1630–1580см⁻¹) по частоте, форме колебаний и интенсивности. Эти свойства проявляются как в самом бензоле, так и во всех замещенных бензола. На это было обращено внимание в монографии [4], нашло подтверждение в модельных неэмпирических квантовых расчетах различных замещенных бензола, представленных, к примеру, в публикациях [8–10]. Соответствующие полосы интенсивны в спектрах ИК и КР и являются надежным признаком спектральной идентификации данного класса соединений.

Для димеров, наряду с образованием дублетов, заметному сдвигу подвержены полосы, интерпретированные как колебания карбоксильного фрагмента.

Образование водородной связи смещает частоту валентных колебаний связей ОН димера в низкочастотную область на величину ~700–500см⁻¹, повышается частота деформационного колебания связи ОН на величину ~70см⁻¹, уменьшается частота валентного колебания связи С=О на величину ~50 см⁻¹. Сдвиг неплоских деформационных колебаний связей ОН достигает величины ~400см⁻¹. Существенно изменяется интенсивность полос, интерпретированных как колебания карбоксильного фрагмента. Особенно это сказывается на частотах валентных и деформационных колебаний связи ОН. В ИК спектре появляется сильная полоса ~960см⁻¹, интерпретированная как крутильное колебание связи ОН. В спектре КР такая интерпретация касается очень слабой по интенсивности полосы ~930 см⁻¹. Все сказанное имеет место и для спектра димера бензойной кислоты в конденсированном состоянии [5].

Сопоставление параметров адиабатического потенциала для карбоксильного фрагмента в мономерах и димерах ТФБК и бензойной кислоты показывает, что замещение атомов водорода на атомы фтора несущественно влияет на строение электронной оболочки карбоксильного фрагмента.

Следовательно, для интерпретации полос валентных колебаний связей ОН в димерах ТФБК можно использовать методику, предложенную в работе [5]. В этом случае модельная оценка, учитывающая ангармонизм колебаний, дает значение $\sim 2780\text{--}2730\text{см}^{-1}$ для полосы в спектре КР и $\sim 2955\text{--}2903\text{см}^{-1}$ в спектре ИК, что согласуется с экспериментом, представленным в работе [2]. В ИК спектре 2,3,6-ТФБК в поликристаллическом состоянии наблюдается сильная по интенсивности полоса в диапазоне $2922\text{--}2915\text{см}^{-1}$. Экспериментальные данные в диапазоне $2700\text{--}300\text{см}^{-1}$ в спектрах КР ТФБК в [1] отсутствуют.

Таблица 3. Интерпретация колебательных состояний димера 2,3,6-трифторбензойной кислоты

Форма колебаний	$\nu_{\text{эсп}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	Изомер 1		Изомер 2		Изомер 3	
				ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
$Q_{\text{ОН}}$	2922	3220	2955	5236	0.00	5385	0.00	5373	0.22
$Q_{\text{ОН}}$	-	3120	2780	0.00	1015	0.00	1022	0.04	1018
$Q_{\text{C=O}}$	1707	1761	1702	1017	0.00	1026	0.00	1022	0.02
$Q_{\text{C=O}}$	1640	1709	1653	0.00	226	0.00	239	0.81	232
$\beta_{\text{ОН}}$	1453	1491	1444	0.00	28.8	0.00	11.2	20.5	14.7
$\beta_{\text{ОН}}$	1418	1465	1420	300	0.00	339	0.00	287	7.39
$\beta, Q, \beta_{\text{CF}}$	-	1460	1415	37.0	32.7	26.6	73.7	39.1	50.7
$\rho_{\text{CF}}, \gamma, \beta_{\text{ОН}}$	1310	1346	1305	266	12.3	240	4.99	252	8.53
$\beta_{\text{ОН}}, Q, Q_{\text{CC}}$	1292	1311	1272	474	124	718	154	609	143
$\rho_{\text{CF}}, \beta, \gamma$	1250	1268	1230	183	11.7	51.2	25.4	114	19.2
$\rho_{\text{CF}}, \beta, \gamma$	1205	1212	1177	5.30	0.16	38.3	1.18	21.4	0.64
β_{CF}, β	1145	1158	1125	5.31	4.69	0.24	6.10	3.98	5.43
$\beta, \gamma, \rho_{\text{CF}}, \beta_{\text{CF}}$	1030	1044	1015	137	6.00	118	10.1	126	7.89
$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	721	741	723	13.1	24.9	2.92	26.0	3.51	25.7
$\beta_{\text{CC=O}}$	628	637	622	28.9	10.7	3.72	10.0	16.9	9.71
$\beta_{\text{CF}}, \gamma_{\text{OCO}}$	584	582	568	11.8	15.2	59.7	16.3	34.1	16.2
$\gamma, \beta_{\text{CF}}$	457	462	452	24.0	14.0	17.1	13.0	20.9	13.6
β_{CCO}	438	440	430	81.5	0.00	83.6	0.00	81.1	0.89
β_{CF}	420	422	413	0.00	10.5	0.00	7.94	0.67	8.51
$\rho_{\text{ОН}}$	-	992	965	202	0.00	200	0.00	201	0.00
ρ_{CF}, χ	626	626	611	10.7	0.28	9.00	0.25	9.83	27.0

Заключение

Анализ результатов модельных расчетов адиабатического потенциала мономеров и димеров исследуемых представителей ТФБК, сопоставление экспериментальных данных по колебательным спектрам с данными вычислительного эксперимента дают основание утверждать, что метод функционала плотности позволяет осуществлять достоверные предсказательные расчеты геометрии и колебательных состояний галоидозамещенных бензойной кислоты в конденсированном состоянии.

Список литературы

1. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2009. Vol. 74, №5. P. 1107–1114.
2. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. // Spectrochimica Acta. 2010. Vol. 77A, № 4. P. 787–794.
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03, Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003.
4. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
5. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2010. № 4. С.53–58.
6. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Пулин В. Ф. // Вестник СГТУ. 2009. №1. С.109–114.
7. Элькин П. М., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2009. № 1. С.52–59.
8. Элькин М. Д., Эрман Е. А., Гречухина О. Н. // Вестник СГТУ. 2008. № 3. С.76–81.
9. Элькин М. Д., Смирнов А. П., Гордеев И. И. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2010. № 1. С.31–37
10. Элькин М. Д., Эрман Е. А., Пулин В. Ф. // Журн. приклад. спектр. 2008. Т.74, №1. С.565–568.

Моделирование колебательных спектров цианобензойной кислоты

М. Д. Элькин, М. В. Карташов, О. Н. Гречухина

Описана методика предсказательных модельных расчетов колебательных состояний В-изомеров цианобензойной кислоты на основании неэмпирических квантовых расчетов электронной структуры соединений

Введение

Изомеры цианобензойной кислоты, как жидкие кристаллы, широко используемые в различных промышленных производствах.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по колебательным спектрам соединений касаются в основном параизомера (4-цианбензойной кислоты). К примеру, в публикации [1] предложена интерпретация отдельных полос в спектрах ИК и КР, основанная на результатах неэмпирического расчета фундаментальных колебательных состояний (методы HF/6-31G* и DFT/b3LYP/6-31G*). Однако модельные расчеты проведены без учета ангармонизма колебаний, что не дает возможности интерпретировать сложный контур полос в высокочастотном диапазоне колебательного спектра соединений, куда попадают валентные колебания связей ОН карбоксильного фрагмента СООН и валентные колебания связей СН бензольного остова. Для примера сошлемся на публикации [2,3].

Теоретический анализ указанного высокочастотного диапазона колебательного спектра для соединений класса карбоновых кислот являлся предметом многих публикаций. Один из подходов, основанный на использовании неэмпирических квантовых расчетов ангармонических параметров адиабатического потенциала применительно к димерам соединений, предложен в работе [4]. В данном сообщении указанная методика использована для построения структурно-динамических моделей мономеров и димеров орто-, мета- и парацанобензойной кислоты.

Моделирование геометрической структуры и колебательных состояний

Оптимизация геометрии мономеров и димеров цианобензойной кислоты, выполненная в предположении плоской структуры соединений, выявила наличие по одному изомеру для парацанобензойной кислоты и по два изомера для орто- и метацанобензойной кислот. Мономеры имеют симметрию Cs, циклические димеры имеют симметрию D_{2h} (изомер_1) и Cs (изомер_2).

Расчетные значения длин валентных связей СС бензольного цикла попадают в интервал 1.39–1.40 Å, валентные углы – 119.7–120.2°. Изменение валентных углов А_{ССН} по сравнению с их значениями в бензоле не превышает 0.6°. Для карбоксильного фрагмента значения валентных углов А_{ССС} отличаются на величину ~ 2.5°, углов А_{ССО} – на величину ~5°, А_{СС=О} ~7°. Значение валентного угла А_{ОСО} попадает в интервал 122.7–124.1°. Длины валентных связей карбоксильного фрагмента оцениваются величинами: R_{СС}=1.49 Å, R_{СО}=1.35 Å, R_{С=О}=1.21 Å, R_{ОН}=0.97 Å. Для связи С≡N ~ 1.15 Å.

Результаты модельных расчетов фундаментальных колебательных состояний исследуемых изомеров представлены в табл. 1–4. Из рассмотрения исключены валентные колебания связей СН бензольного остова и полосы низкой интенсивности.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками X_{ss} = 2χ_{ss} и X_s = 1/2χ_{sr}. Полученные в рамках обычной схемы теории возмущения выражения для ангармонических постоянных χ_{sr} имеют вид [4]

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r) (1-\delta_{sr}), \quad (1)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r)) (1-\delta_{sr}) + 3/8(F_{srr})^2(1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + 1/(v_t + v_r - v_s)) (1-\delta_{sr}) (1-\delta_{st}) (1-\delta_{rt}) + L(a;sr)^2/(1/(v_s + v_r) + 1/(v_s - v_r))/2. \quad (2)$$

Численный эксперимент подтверждает высказанное в монографии [5] предположение, что для дизамещенных бензола С₆Н₄Х₂ весь спектр фундаментальных колебаний можно разделить на две группы. Первая группа характеризует колебания бензольного остова С₆Н₄, вторая группа относится к колебаниям заместителей.

Представленные в табл.1–3 результаты указывают, что имеет место характеристичность по частоте, форме и интенсивности для плоских частот фундаментальных колебаний заместителей – фрагментов СН и СООН. Для неплоских колебаний указанных фрагментов можно говорить о характеристичности по частоте и форме колебаний. Как и в галоидозамещенных бензойной кислоты [6], отсутствует внутримолекулярное взаимодействие между карбоксильной группой и фрагментом СН для ортозамещенных изомеров.

Общей закономерностью спектров мономеров цианобензойной кислоты является низкая интенсивность полос в диапазоне ниже 400 см⁻¹, куда попадают деформационные колебания валентных углов β_{ССС}.

Таблица 1. Интерпретация колебательного спектра парацетинобензойной кислоты

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [1]$	$\nu_{\text{г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [1]$	$\nu_{\text{г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$\nu_{\text{ОН}}$	-	3769	3580	107	174	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1195	1214	1179	111	2.01
ν_{CN}	2240	2341	2311	16.9	534	$\beta, \beta_{\text{ОН}}, \gamma$	1139	1191	1156	159	80.3
$\nu_{\text{C=O}}$	1710	1808	1747	331	93.8	Q, β	1020	1110	1079	133	2.85
$\nu_{\text{CO}}, \beta_{\text{ОН}}$	1334	1378	1336	129	20.1	$\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$	691	705	687	40.4	1.34
Q, β, γ	1618	1653	1599	12.3	282	$\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$	546	558	545	24.7	1.20
Q, β, γ	1573	1600	1549	5.59	0.80	ρ	-	886	862	20.4	0.06
β, Q	1507	1536	1488	1.04	0.55	$\chi, \chi_{\text{ОН}}, \rho_{\text{CC}}$	773	793	773	43.2	1.81
β, Q	1387	1436	1392	26.1	2.29	$\chi, \chi_{\text{ОН}}, \rho_{\text{CC}}$	-	718	700	60.0	1.13
$\nu_{\text{CO}}, \beta_{\text{ОН}}$	1334	1378	1336	129	20.1	$\chi_{\text{ОН}}, \rho_{\text{CC}}$	588	605	591	28.3	3.26
$\nu_{\text{CC}}, \beta, \gamma$	-	1221	1186	6.80	47.2	$\chi_{\text{ОН}}, \rho_{\text{CC}}, \chi$	546	562	549	52.9	8.47

Таблица 2. Интерпретация колебательного спектра изомеров метацианобензойной кислоты

Форма колебаний	$\nu_{\text{анг}}$	Изомер 1		Изомер 2		Форма колебаний	$\nu_{\text{анг}}$	Изомер 1		Изомер 2	
		ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
$\nu_{\text{ОН}}$	3581	103	157	104	167	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1147	212	5.79	307	8.10
ν_{CN}	2253	21.4	375	19.5	371	$\beta, Q, \nu_{\text{CO}}$	1088	5.64	1.27	51.5	2.79
$\nu_{\text{C=O}}$	1749	333	54.7	296	53.8	β, Q	1067	98.6	0.16	-	-
Q, β, γ	1589	3.72	60.5	17.1	74.7	γ	988	0.74	40.0	0.16	40.5
Q, β, γ	1570	9.73	38.1	2.66	21.7	$\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$	707	17.9	14.3	28.0	11.4
β, Q	1467	8.26	0.88	5.69	1.10	γ_{OCO}	636	42.4	0.17	51.6	2.39
β, Q	1408	5.82	3.35	33.3	11.4	$\rho, \rho_{\text{C-C}}$	756	74.1	0.64	74.5	0.49
$\beta_{\text{ОН}}, \beta_{\text{CCO}}$	1339	128	16.3	95.4	14.4	$\chi_{\text{ОН}}$	608	90.8	6.41	89.2	7.75
$\nu_{\text{CC}}, \beta_{\text{ОН}}$	1205	48.3	60.6	36.5	49.1	$\chi_{\text{ОН}}, \rho_{\text{C}}, \chi$	556	12.4	2.98	15.3	2.06

Таблица 3. Интерпретация колебательного спектра изомеров ортоцианобензойной кислоты

Форма колебаний	$\nu_{\text{анг}}$	Изомер 1		Изомер 2		Форма колебаний	$\nu_{\text{анг}}$	Изомер 1		Изомер 2	
		ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
$\nu_{\text{ОН}}$	3577	104	144	104	147	ν_{CO}, β	1105	119	1.38	84.5	0.88
ν_{CN}	2251	10.3	318	5.77	310	β	1051	0.67	0.19	103	1.13
$\nu_{\text{C=O}}$	1768	316	50.5	254	44.8	Q, β	1032	12.5	27.8	2.44	29.2
Q, β, γ	1585	19.9	77.1	5.62	64.6	γ	715	19.9	14.1	21.2	20.1
Q, β, γ	1556	1.49	11.5	17.6	21.9	$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	627	39.9	2.79	40.4	0.18
β, Q	1468	4.15	11.0	17.5	11.6	ρ, χ	764	51.7	0.30	47.3	0.20
β	1431	15.2	3.09	3.25	0.89	$\chi, \chi_{\text{ОН}}, \rho_{\text{C}}$	702	69.9	0.08	68.8	0.60
$\beta_{\text{ОН}}, \nu_{\text{CO}}$	1340	124	13.3	94.9	9.92	$\chi_{\text{ОН}}$	581	72.5	5.03	57.3	7.16
$\nu_{\text{CC}}, \beta, \beta_{\text{ОН}}$	1176	148	63.3	199	58.2	$\rho_{\text{C}}, \chi, \chi_{\text{ОН}}$	568	0.02	4.45	20.6	2.07
β	1156	3.28	14.2	11.5	9.48	$\rho_{\text{CC}}, \chi, \chi_{\text{CN}}$	424	10.4	0.62	11.5	0.78

Примечание. Частоты колебаний ν в см^{-1} , интенсивности: в спектрах ИК – в км/моль , в спектрах КР – $\text{Å}^2/\text{а.е.м.}$

Образование димера приводит к появлению дублетных полос. Наибольшее расхождение имеет место для валентных колебаний связей ОН карбоксильного фрагмента. В табл. 4–6 такое расхождение достигает величины $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, если оценивать влияние ангармоничности с помощью операции масштабирования частот колебаний [7]. Однако исследование влияния ангармоничности колебаний связей ОН в димерах карбоновых кислот, проведенное в работе [4], показывает, что применение процедуры масштабирования дает результаты, отличающиеся от таковых, проведенных в рамках метода функционала плотности в различных атомных базисах на величину $\sim 150\text{--}200 \text{ см}^{-1}$. Такое поведение частот валентных колебаний связей ОН в циклических димерах ряда карбоновых кислот подтверждается имеющимися экспериментальными данными, приведенными в публикациях [4,6]. Это касается и димера бензойной кислоты, для которой, согласно модельным расчетам [4], частота симметричного колебания (Ag) оценивается величиной $\sim 2750 \text{ см}^{-1}$, антисимметричного (Bu) – 2970 см^{-1} . Оценка ангармонических параметров адиабатического потенциала осуществлена в рамках технологии [7].

Сохраняется характер смещения дублетов карбоксильного фрагмента при переходе от мономеров к димерам соединений. Частота валентного колебания связи С=О понижается на величину ~ 50 см⁻¹, на величину ~ 80 см⁻¹ смещаются в высокочастотную область спектра частоты плоских деформационных колебаний связи ОН. Все полосы отличаются высокой интенсивностью в спектрах ИК и КР. Наличие водородной связи между атомами кислорода и водорода карбоксильных фрагментов мономеров в димере приводит к известной закономерности в поведении частот крутильных колебаний связи ОН. По сравнению с мономером положение дублета сдвигается на величину ~ 400 см⁻¹ в высокочастотную область спектра. В спектре ИК соответствующая полоса имеет заметную интенсивность. В спектре КР интенсивность крайне мала.

Расщепление дублетов для колебаний бензольного остова (С₆Н₄), если оно не превышает 10 см⁻¹, представлены в табл. 4–6 одной строкой суммарной интенсивности.

Таблица 4. Интерпретация колебательного спектра димера парацанобензойной кислоты

Форма колебаний	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР	Форма колебаний	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР
Q _{ОН}	3189	3045*	6541	-	γ, β, Q_{CC}	1151	1118	9.93	76.1
Q _{ОН}	3088	2950*	-	1391	β	1132	1100	16.50	0.41
q _{СN}	2341	2252	37.1	1427	γ, β	1037	1009	25.0	1.03
Q _{C=O}	1751	1692	976	-	γ	836	814	27.5	67.8
Q _{C=O}	1700	1645	-	499	γ_{OCO}, γ	757	738	36.5	-
Q, β, γ	1653	1599	41.8	875	γ, γ_{OCO}	579	565	53.1	6.91
Q, β, γ	1599	1548	45.9	5.23	$\beta_{CC=O}$	534	521	83.2	0.00
β	1537	1489	12.1	3.39	γ, β_{CCC}	368	360	-	17.8
$\beta_{ОН}$	1497	1451	-	43.0	β_{CN}, β_{CCC}	290	284	75.1	-
$\beta_{ОН}$	1467	1422	302	0.00	β_{CN}, β_{CC}	157	154	18.5	4.39
β, Q	1435	1391	42.4	11.2	$\chi_{ОН}$	996	969	196	0.00
$\beta, Q_{CO},$	1345	1305	475	79.7	ρ	885	862	55.2	0.03
$\beta, Q, \beta_{ОН}, Q_{CO}$	1321	1286	568	199	ρ	791	771	33.9	7.89
Q _{C, β, γ}	1220	1185	9.66	103	ρ_C, ρ_{CC}	708	690	28.5	0.05
β	1202	1168	43.8	82.3	ρ_C, ρ_{CC}, χ	571	557	33.6	5.52

* Оценка с помощью операции масштабирования частот колебаний.

Таблица 5. Интерпретация колебательного спектра димера метацианобензойной кислоты

Форма колебаний	$\nu_{анг}$	Изомер 1		Изомер 2		Форма колебаний	$\nu_{анг}$	Изомер 1		Изомер 2	
		ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
Q _{ОН}	3051*	5948	-	597	0.12	β	1085	19.6	4.60	30.3	3.92
Q _{ОН}	2956*	-	1196	0.7	1190	γ, β	988	1.67	95.2	1.79	94.8
q _{СN}	2253	42.1	815	41.2	807	γ_{OCO}, γ	744	69.1	-	59.8	2.35
Q _{C=O}	1694	841	-	896	1.13	γ_{OCO}, γ	729	0.00	22.3	3.04	19.7
Q _{C=O}	1647	-	287	1.82	285	γ	659	18.3	5.12	23.5	5.77
Q, β, γ	1591	80.4	190	42.3	165	γ, γ_{OCO}	579	33.6	3.34	31.9	3.12
Q, β, γ	1566	13.9	55.4	39.2	86.4	γ, γ_{OCO}	528	72.2	0.00	72.0	2.09
β	1464	2.01	4.35	13.5	5.68	β_{CCO}	445	13.5	6.93	14.8	9.13
$\beta_{ОН}$	1456	-	26.3	14.7	29.1	γ, β_{CCC}	401	0.00	15.9	3.23	15.4
$\beta_{ОН}$	1431	318	-	241	10.3	β_{CN}, β_{CCC}	283	73.3	0.00	62.4	0.66
β, Q	1408	27.9	50.3	62.5	22.0	β_{CN}, β_{CC}	151	3.78	5.85	12.6	9.31
β, Q_{CO}	1306	3.17	6.41	481	51.3	$\chi_{ОН}$	965	210	-	206	0.01
β, Q	1286	857	183	302	111	ρ	816	20.6	0.25	20.0	0.25
Q _{CC, Q_{CO}}	1271	1.90	2.48	65.7	43.3	ρ	752	56.3	4.10	55.7	4.12
Q _{C, β, γ}	1193	76.5	66.0	66.4	66.1	ρ_C, ρ_{CC}, χ	682	44.9	0.63	44.3	0.68
β	1162	31.9	2.68	25.9	3.23	ρ_C, ρ_{CC}, χ	579	10.5	4.95	11.2	4.79

Таблица 6. Интерпретация колебательного спектра димера ортоцианобензойной кислоты

Форма колеб.	$\nu_{\text{анг}}$	Изомер 1		Изомер 2		Форма колеб.	$\nu_{\text{анг}}$	Изомер 1		Изомер 2	
		ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
Q_{OH}	3068*	5374	0.00	5521	24.9	γ	1074	30.8	0.10	19.4	0.32
Q_{OH}	2977*	0.00	1028	34.7	1032	β	1037	3.68	68.5	6.22	68.9
q_{CN}	2249	14.0	543	11.2	547	γ	815	20.0	3.78	21.4	3.70
$Q_{\text{C=O}}$	1701	710	0.00	746	14.4	$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	742	30.5	31.8	33.2	29.9
$Q_{\text{C=O}}$	1658	0.00	243	41.7	222	$\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$	653	45.8	3.57	32.5	5.65
Q, β, γ	1584	15.1	146	48.8	182	β_{CC}	593	22.6	9.78	15.5	7.51
Q, β, γ	1559	70.6	68.6	37.7	43.8	γ	534	28.8	12.7	29.9	11.1
β	1473	57.4	19.3	29.7	16.9	β_{CCO}	456	31.6	0.00	64.7	7.85
β_{OH}	1441	0.00	40.1	36.1	19.9	β_{CCO}	427	0.00	9.70	0.20	3.57
β	1414	226	0.00	168	1.41	γ	395	0.00	10.6	6.82	10.4
β	1429	2.96	1.54	96.1	21.1	β_{CCC}	274	77.2	0.00	50.3	0.16
Q, β	1302	300	49.2	220	48.1	β_{CN}	175	2.10	8.21	9.15	7.34
$Q_{\text{CC}}, Q_{\text{CO}}, \beta_{\text{OH}}$	1273	524	94.1	528	107	χ_{OH}	957	201	0.00	204	0.15
β, Q	1258	29.1	7.31	19.7	15.2	$\rho_{\text{C-C}}, \chi$	795	9.84	1.09	9.85	1.08
Q_{C}, β	1183	15.5	78.3	18.9	77.2	ρ, χ	763	86.1	0.80	85.4	0.87
β	1158	4.27	21.8	4.31	23.3	ρ_{C}, χ	690	31.5	1.58	30.8	1.53
β	1144	17.1	14.2	18.4	11.9	ρ_{C}, χ	568	20.1	4.22	18.6	4.15

Заключение

Результаты проведенных модельных расчетов конформационной структуры и колебательных состояний изомеров цианобензойной кислоты, их сопоставление с экспериментальными данными по колебательным спектрам соединений дают основание утверждать, что метод функционала плотности *DFT/ b3LYP* позволяет осуществлять достоверные оценки параметров структурно-динамических моделей замещенных бензойной кислоты в конденсированном состоянии.

Список литературы

1. Beegum M. F., Kumari L. U., Nakumari B. et al. // *Rasayan J. Chem.* 2008. Vol.1, № 2. P. 258–262.
2. Sundaraganesar N., Joshua B. D., Radjakumar // *Indian journal of pure & Applied Physics.* 2009. Vol.47. P.248–258.
3. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. // *Spectrochimica Acta.* 2010. Vol.77A, № 4. P.787–794
4. Элькин М. Д., Бабков Л. М. // *Изв. Саратов. ун-та. Новая сер.* 2011. Т.11. Сер. Физика, вып.1. С.20–25.
5. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. *Колебательные спектры многоатомных молекул.* М.: Наука, 1970. 560 с.
6. Элькин П. М., Шальнова Т. А., Гречухина О. Н. // *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии.* 2010. № 2. С. 50–57.
7. Краснощеков С. В., Степанов Н. Ф. // *Журн. физ. химии.* 2007. Т.81, №4. С. 680–689.
8. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. *Gaussian 03, Revision B.03,* Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003.

МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ОПТИКИ И СМЕЖНЫХ ПРЕДМЕТОВ

Принцип Бабине:

Применение к дифракции на полупрозрачных экранах

В. И. Цой

Принцип Бабине выражается различными формулами в зависимости от метода описания дифракции и поэтому должен рассматриваться как общее свойство симметрии в полях, созданных дополнительными друг к другу дифракционными элементами. В частности, принцип Бабине сохраняет свою роль для ближнего поля экстремально малых отверстий в полупрозрачных экранах и дополнительных к ним дисках.

Дифракция на полупрозрачном экране в приближении Кирхгофа

Исторически первое последовательное описание дифракции с помощью интеграла Кирхгофа–Гельмгольца позволило обосновать в простой скалярной форме три важных принципа волновой теории: принцип Гюйгенса–Френеля, принцип взаимности, принцип Бабине [1]. Первый из этих принципов утверждает возможность рассматривать волновое поле на достаточно больших расстояниях как суперпозицию вторичных волн от мнимых вторичных источников поля. Принципом взаимности устанавливается связь между регистрируемыми значениями поля при взаимной замене местоположений источника и наблюдателя. Принцип Бабине устанавливает связь между дифракционными картинками от экранов, дополняющих друг друга до экрана, полностью отгораживающего наблюдателя от сторонних источников.

Метод Кирхгофа предполагает, что *при падении света на экран* на его тыльной стороне поле отсутствует, а на освещенной части экрана и на отверстиях в экране поле остается таким же, как в отсутствие экрана, то есть экран предполагается «черным». При превосходящих длину волны размерах отверстия и расстояний от него до рассматриваемых точек поле определяется интегралом

$$\varphi_p = \int_A G(\lambda, \theta, R) \varphi^i dA. \quad (1)$$

Здесь φ_p – скалярное поле в области, отгороженной экраном от источников; φ^i – поле падающей волны; $G(\lambda, \theta, R)$ – волна Гюйгенса–Френеля единичной амплитуды; λ – длина волны; θ – угол дифракции между нормалью к поверхности вторичного источника dA на отверстии и направлением на точку наблюдения P ; R – расстояние от элемента dA до точки наблюдения.

Расширение отверстия A до полного исчезновения экрана, то есть добавление поля дифракции на дополнительном отверстии \tilde{A} , приводит к исчезновению дифракции:

$$\varphi^i = \int_A G(\lambda, \theta, R) \varphi^i dA + \int_{\tilde{A}} G(\lambda, \theta, R) \varphi^i d\tilde{A} = \varphi_A + \varphi_{\tilde{A}}. \quad (2)$$

Соотношение (2) связывает между собой дифракционные картины *от дополнительных отверстий* и выражает в скалярной теории Кирхгофа принцип Бабине.

Если экран обладает однородным (комплексным) пропусканием τ , то падающее на экран поле можно разложить на пропускаемую без дифракции и отражаемую (и, или поглощаемую) части

$$\varphi^i = \varphi^{\tau} + \varphi^{\rho}. \quad (3)$$

При наличии отверстия A в экране непронускаемая сплошным экраном часть φ^{ρ} падающего на отверстие поля будет подвергнута дифракции по закону (1), поэтому в случае полупрозрачного экрана поле дифракции в приближении Кирхгофа можно записать в виде:

$$\varphi_A^s = \varphi^{\tau} + \int_A G(\lambda, \theta, R) \varphi^{\rho} dA. \quad (4)$$

Важно заметить, что, как показал Рубинович, суммарное действие волн Гюйгенса–Френеля можно представить как суперпозицию волны, соответствующей геометрическому пучку лучей через отверстие, с краевыми волнами, исходящими из точек на периметре отверстия.

Суперпозиция падающего и рассеянного поля

Формула (2) замечательно проста, однако ограничена тем, что справедлива только для апертуры, превосходящей по размерам длину волны, поскольку на самом деле вблизи краев апертуры падающее поле претерпевает возмущения. Кроме того, необходимы обобщения, если нужно учитывать

поляризацию излучения и пропускание полупрозрачными экранами. С этой точки зрения полезен другой подход к вычислению поля дифракции, которая рассматривается не как распространение вторичных волн, а как суперпозиция падающего поля и поля рассеивающих источников, наведенных падающим полем в теле экрана *при внесении экрана в падающую волну*. Поле в присутствии сплошного полупрозрачного экрана запишем в виде $\varphi^\Sigma = \varphi^i + \varphi^{gs} = \varphi^i + \varphi_A^{gs} + \varphi_A^{gs}$, во всем пространстве, как за экраном, так и перед экраном. Здесь \tilde{A}^s и A^s обозначают дополнительные экраны с открытыми частями A и \tilde{A} соответственно. Поле дифракции на отверстии A будет $\varphi_A^g = \varphi^\Sigma - \varphi_A^{gs} = \varphi^i + \varphi_A^{gs}$. Видно, что для расчета поля дифракции на открытой апертуре A можно рассчитать поле, рассеянное дополнительным экраном, и сложить его с падающим полем. Из этого следует, что в расчетах поля дифракции от полупрозрачных экранов принцип Бабинне не теряет той роли, которую он играет для дифракции на сплошных экранах. В особенности ясным это становится при анализе дифракции векторного электромагнитного поля.

Проверим, как сопрягаются рассмотренные соотношения с формулой (4). Для этого заметим, что отверстие A в полупрозрачном экране должно действовать как выемка рассеивающих источников, индуцированных тем парциальным полем, которое не пропускается экраном. В приближении Кирхгофа это означает равенство поля источников Гюйгенса на отверстии «изъятому» полю рассеивающих источников, вырезанных из экрана,

$$\int_A G(\lambda, \theta, R) \varphi^\rho dA = -\varphi_A^{gs}, \quad (5)$$

то есть снова приходим к соотношению (4):

$$\varphi_A^g = \varphi^\Sigma - \varphi_A^{gs} = \varphi^i + \int_A G(\lambda, \theta, R) \varphi^\rho dA.$$

Электрические и магнитные экраны, электромагнитный принцип Бабинне

Поглощение и отражение электромагнитной волны определяются комплексными диэлектрическими проницаемостями и граничными условиями для электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{H} полей. Скачки тангенциальных проекций поля $\delta\mathbf{H}_\tau$ и $\delta\mathbf{E}_\tau$ при переходе через поверхность вдоль нормали \mathbf{n} эквивалентны поверхностным токам, и именно эти эквивалентные токи служат рассеивающими источниками в теории дифракции. При этом наряду с поверхностными плотностями электрических токов $\mathbf{J}^e = (1/4\pi c)[\mathbf{n}, \delta\mathbf{H}]$ могут рассматриваться также плотности магнитных токов $\mathbf{J}^m = (-1/4\pi c)[\mathbf{n}, \delta\mathbf{E}]$ [2]. Эта возможность связана с инвариантностью уравнений Максвелла относительно дуальной замены электрических и магнитных напряженностей, проницаемостей и плотностей токов $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{H}$, $\mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{E}$, $\varepsilon \rightarrow \mu$, $\mu \rightarrow \varepsilon$, $\mathbf{j}^e \rightarrow \mathbf{j}^m$, $\mathbf{j}^m \rightarrow \mathbf{j}^e$. При таком подходе в объеме, отгороженном от источников поверхностью S , поле на частоте $\omega = ck$ определяется двумя векторными потенциалами

$$\mathbf{A}^e = (1/4\pi) \int_S [\mathbf{n} \delta\mathbf{H}] \exp(ikr) / r dS,$$

$$\mathbf{A}^m = -(1/4\pi) \int_S [\mathbf{n} \delta\mathbf{E}] \exp(ikr) / r dS,$$

по формулам

$$\mathbf{E} = (-1/ik) (\text{grad div } \mathbf{A}^e + k^2 \mathbf{A}^e) - \text{rot } \mathbf{A}^m,$$

$$\mathbf{H} = (-1/ik) (\text{grad div } \mathbf{A}^m + k^2 \mathbf{A}^m) + \text{rot } \mathbf{A}^e.$$

В случае дифракции на идеально отражающих экранах с бесконечно высокой электропроводностью $\text{Im}(\varepsilon) \rightarrow \infty$, $\delta\mathbf{E}_\tau = 0$, магнитных токов нет, но их можно ввести для описания частично прозрачных и поглощающих экранов. Например, известно, что почти полностью поглощающие излучение системы в электродинамике – это достаточно толстые слои со слабо поглощающим веществом, но не поверхности тел с реалистическими материальными константами ε, μ [3], [4]. Поэтому поверхности таких систем – «черные поверхности», можно описать в рамках электродинамики лишь с помощью искусственных моделей, например, модели Макдональда. В этой модели тонкий экран не отражает излучения, если он одновременно обладает идеальной электрической

проводимостью $\text{Im}(\varepsilon) \rightarrow \infty$ и идеальной магнитной проводимостью $\text{Im}(\mu) \rightarrow \infty$, то есть является одновременно электрическим и магнитным экраном. Упомянутые обстоятельства, а также необходимость учитывать поляризацию излучения вносят некоторую неопределенность в электромагнитную формулировку принципа Бабинне.

Если рассмотреть дифракцию линейно поляризованной электромагнитной волны на отверстии в электрическом экране и дифракцию на дополнительном экране *волны с той же амплитудой, но с ортогональной поляризацией*, то принцип Бабинне может быть выражен в форме, близкой к скалярной форме [1]:

$$\mathbf{E}^i = \mathbf{E}_A + \mathbf{H}_{\tilde{A}}. \quad (6)$$

Большой практический интерес представляет симметрия между дополнительными картинками дифракции *одной и той же падающей волны*. Но тогда геометрически дополнительные экраны должны быть еще и дуальными, то есть дополнительный экран к электрическому экрану должен рассматриваться магнитным. Такие пары экранов фигурируют, например, в принципе Бабинне для дифракции на отверстии в электрическом экране по Мандельштаму–Леонтовичу [3]. В их формулировке дифракция рассматривается как возмущение поля \mathbf{E}^0 в присутствии сплошного электрического экрана. Перед сплошным экраном поле формируется падающей и отраженной волнами, и это поле *продолжено за экран*:

$$\mathbf{E}^0 = \mathbf{E}^i + \mathbf{E}^r. \quad (7)$$

С использованием невозмущенного поля (7) принцип Бабинне принимает нетривиальный вид

$$\mathbf{E}_A = (1/2)(\mathbf{E}^0 \pm \tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{A}}), \quad \begin{cases} z < 0 \\ z > 0 \end{cases}, \quad \tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{A}}(z \rightarrow \mp\infty) \rightarrow \mathbf{E}^0, \quad (8)$$

где поле от магнитного экрана отмечено тильдой.

Особенностью формулировки (8) является то, что в ней фигурирует такое возмущение $\tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{A}}$ от дополнительного дуального экрана, которое не исчезает на бесконечном удалении от экрана.

Принцип Бабинне можно сформулировать также относительно рассеянных полей в теле экранов, падающего поля \mathbf{E}^i и отраженного сплошным экраном поля \mathbf{E}^r [5]:

$$\mathbf{E}^i = \mathbf{E}_A^s + \tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{A}}^s, \quad z > 0, \quad (9a)$$

$$\mathbf{E}^r = \mathbf{E}_A^s - \tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{A}}^s, \quad z < 0. \quad (9b)$$

Здесь индекс s означает, что рассматривается не дополнение отверстий, а дополнение тел экранов до сплошного экрана. Видно, что сумма полей от дополнительных электрического и магнитного экранов действует как сплошной полностью прозрачный экран, а разность их полей действует как сплошной отражающий экран. Эти соотношения не столь очевидны и наглядны, как в случае черного экрана, из-за упомянутой невозможности представить черную поверхность строгими граничными условиями электродинамики. Черные же экраны должны гасить падающую волну за экраном и отраженную волну перед экраном, чем и определяется принцип Бабинне для полей, рассеянных дополнительными черными экранами [6]:

$$\mathbf{E}_A^s + \mathbf{E}_{\tilde{A}}^s = -\mathbf{E}^i, \quad z > 0, \quad (10a)$$

$$\mathbf{E}_A^s + \mathbf{E}_{\tilde{A}}^s = 0, \quad z < 0. \quad (10b)$$

Принцип Бабинне для полупрозрачных экранов

Если экран однородно полупрозрачен с амплитудным (комплексным) коэффициентом пропускания t_e электрического поля и с коэффициентом отражения r_e , то в приближении Кирхгофа, на масштабах, превышающих длину волны, возможно сделанное в духе физической оптики Уфимцевым [6] обобщение принципа Бабинне (10):

$$\mathbf{E}_A^{gs} + \mathbf{E}_{\tilde{A}}^{gs} = -\mathbf{E}^i + t \mathbf{E}^i, \quad z > 0, \quad (11a)$$

$$\mathbf{E}_A^{gs} + \mathbf{E}_{\tilde{A}}^{gs} = r \mathbf{E}^i, \quad z < 0. \quad (11b)$$

Смысл условий (11) ясен: рассеиваемые сплошным экраном волны должны погашать падающую волну и возбуждать вместо нее пропущенную и отраженную волны.

Для расчета дифракции на полупрозрачных экранах с помощью интегралов по поверхностям отверстий можно, по Нойгебауэру [7], расщепить падающую волну \mathbf{E}^i на три части:

$$\mathbf{E}^i = t\mathbf{E}^i + (1/2)(1+r-t)\mathbf{E}^i + (1/2)(1-r-t)\mathbf{E}^i. \quad (12)$$

Первая из этих частей падающего поля пропускается экраном без дифракции, вторая претерпевает дифракцию так, как на электрическом экране, а третья как на дуальном магнитном экране. Следовательно, поле дифракции на экране с отверстием A можно представить в виде

$$\mathbf{E}_A^g = t\mathbf{E}^i + (1/2)(1+r-t)\mathbf{E}_A + (1/2)(1-r-t)\tilde{\mathbf{E}}_A, \quad (13a)$$

поле дифракции на дополнительном экране \tilde{A}

$$\mathbf{E}_{\tilde{A}}^g = t\mathbf{E}^i + (1/2)(1+r-t)\mathbf{E}_{\tilde{A}} + (1/2)(1-r-t)\tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{A}}. \quad (13b)$$

Интересно заметить, что в работе [6] формулировка (11) принципа Бабинне противопоставлена результатам работы [7]. Покажем однако, что такое противопоставление вызвано лишь неоднозначностью в формулировках принципа и на самом деле формулировки в этих работах эквивалентны. Нойгебауэр исходит из принципа Бабинне по Копсону–Мейкснеру, гласящего, что *возмущение падающей волны отверстием в электрическом экране перед экраном такое же, какое создается дополнительным магнитным экраном, а возмущение за экраном отличается от возмущения перед экраном только знаком*. В соответствии с этим и представлением (12) Нойгебауэр сделал вывод, что в случае полупрозрачных экранов поле перед электрическим экраном такое, как если бы часть $t\mathbf{E}^i$ не подверглась дифракции, часть $(1+r-t)\mathbf{E}^i$ подверглась дифракции на дополнительном магнитном экране, а часть $(1-r-t)\mathbf{E}^i$ на дополнительном электрическом экране. Следовательно, за экраном

$$\mathbf{E}_A^g = t\mathbf{E}^i - (1/2)(1+r-t)\tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{A}} - (1/2)(1-r-t)\mathbf{E}_{\tilde{A}}, \quad (14)$$

что, согласно формулировке Копсона–Мейкснера, совпадает с (13a). Складывая равенство (13a) с (13b) и пользуясь очевидными в приближении Кирхгофа условиями $\mathbf{E}_A + \mathbf{E}_{\tilde{A}} = \tilde{\mathbf{E}}_A + \tilde{\mathbf{E}}_{\tilde{A}} = \mathbf{E}^i$, придем к принципу Бабинне для полупрозрачных экранов с дополнительными отверстиями в виде

$$(\mathbf{E}_A^g - t\mathbf{E}^i) + (\mathbf{E}_{\tilde{A}}^g - t\mathbf{E}^i) = (1-t)\mathbf{E}^i. \quad (15)$$

Очевидно, что суперпозиция вторичных волн от отверстия должна совпадать с суперпозицией падающей волны и индуцированной в теле экрана рассеянной волны:

$$\mathbf{E}_A^g = \mathbf{E}_A^{g_s} + \mathbf{E}^i. \quad (16)$$

Следовательно, принцип Бабинне по Уфимцеву (11a) можно переписать в виде

$$\mathbf{E}_A^{g_s} + \mathbf{E}_A^g - \mathbf{E}^i = -(1-t)\mathbf{E}^i, \quad (17)$$

то есть

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_A^{g_s} &= -\mathbf{E}_A^g + t\mathbf{E}, \\ (-\mathbf{E}_A^g + t\mathbf{E}^i) + (-\mathbf{E}_{\tilde{A}}^g + t\mathbf{E}^i) &= -\mathbf{E}^i + t\mathbf{E}^i, \end{aligned} \quad (18)$$

что совпадает с формулировкой (15) и, следовательно, с формулировкой Нойгебауэра.

Дифракция на экстремально малых отверстиях в полупрозрачных экранах и на дисках

Как показали Бете [8] и Баукамп [9], картина дифракции на объектах с размерами, меньшими длины волны, качественно отличается от картины дифракции в приближении Кирхгофа. Во-первых, в дальней волновой зоне дифракции интенсивность убывает пропорционально не второй степени отношения диаметра отверстия или диска к длине волны, а по закону четвертой степени, то есть носит характер излучения диполя. Во-вторых, в ближней зоне поле дифракции совершает нераспространяющиеся квазистатические колебания. Поскольку оптическая плотность и интерференционное ослабление волны зависят от толщины, в случае малых отверстий возникает вопрос о возможности рассматривать полупрозрачный экран бесконечно тонким в приближенных расчетах поля дифракции. Приведем аргументы в пользу такой возможности. Микроволновые измерения Тотцека [10] показали, что ближнее поле рассеянной волны, падающей на торец диэлектрического бруска с показателем преломления 1.017, поперечником порядка 0.6λ и длиной порядка λ , хорошо описывается дифракционными интегралами Кирхгофа и Релея–Зоммерфельда для бесконечно тонкого экрана, имеющего тот же поперечник и создающего фазовую задержку, равную задержке на длине бруска. Далее, модификация метода Кирхгофа–Котлера, в которой дифракция рассматривается как *возмущение отверстием поля, установившегося в присутствии сплошного экрана*, дает лучшее согласие с

экспериментом, чем немодифицированный метод [11],[12]. Такой подход тем точнее, чем меньше возмущающее отверстие, и он впервые был применен Бете [8] именно для очень малых отверстий в идеальном металлическом экране.

Указанные обстоятельства позволяют рассматривать задачу дифракции на малом отверстии в полупрозрачном экране как задачу о возмущении отверстием поля сплошного бесконечно тонкого экрана со скачками $\delta E_z \neq 0$, $\delta H_z \neq 0$ электрического и магнитного поля, определяемыми значениями поля на поверхностях реального экрана.

Как и в случае большой апертуры, поле дифракции на малом отверстии в полупрозрачном экране расщепляется на поле дифракции от непрозрачного электрического экрана и поле дифракции от непрозрачного магнитного экрана. Следовательно, принцип Бабинне сохраняет свою роль, причем в формулировке Копсона–Мейкснера. В качестве примера применения принципа на рис. 1 и 2 приведены рассчитанные распределения интенсивности ближнего поля при дифракции на экстремально малом отверстии в титановой пленке и на дополнительном диске [13]. Отношение радиусов отверстия и диска к длине волны равно 0.02, отношение толщины пленки к радиусу – 0.1, комплексный показатель преломления, учитывающий поглощение на длине волны 500 нм, равен $3.4 + 9.384i$. Отчетливо видно, что вблизи отверстия на удалении порядка его радиуса ближнее поле сосредоточено в объеме, резко очерченном границей отверстия, что фактически лежит в основе ближнепольной микроскопии. Такая же ситуация сохраняется в поле диска, причем контрастность распределения намного выше, чем в поле отверстия.

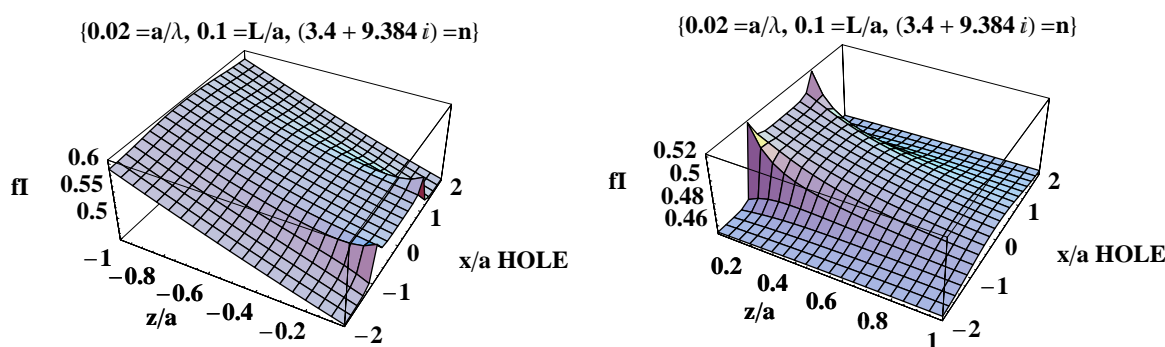


Рис. 1. Распределение интенсивности (I) в ближнем поле дифракции на отверстии в титановой пленке перед пленкой ($z < 0$) и за пленкой ($z > 0$) в направлении (x) электрического вектора падающей волны единичной интенсивности ($\lambda = 5000$ nm)

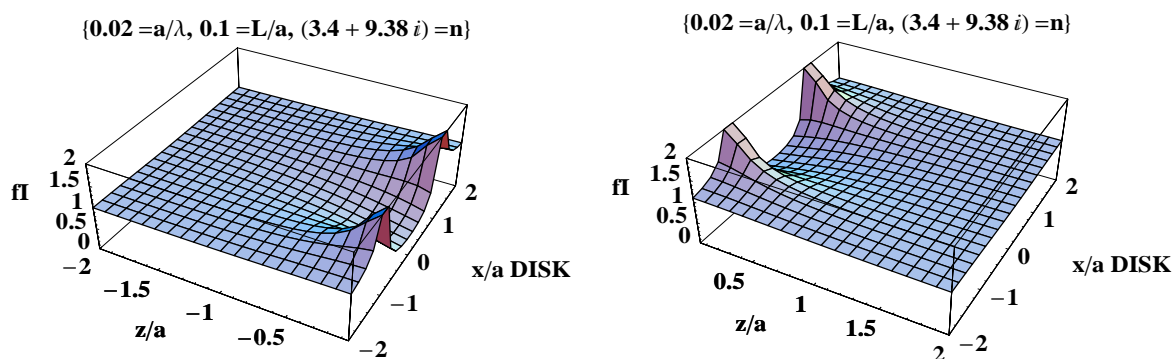


Рис. 2. Распределение интенсивности (I) в ближнем поле дифракции на титановом диске перед пленкой ($z < 0$) и за пленкой ($z > 0$) в направлении (x) электрического вектора падающей волны единичной интенсивности ($\lambda = 5000$ nm)

Заключение

Установленный в рамках теории дифракции Кирхгофа принцип Бабине, связывающий поля дифракции на геометрически дополнительных экранах, нельзя перенести в неизменном виде в электромагнитную теорию. Вследствие инвариантности уравнений Максвелла относительно дуального преобразования между электрическим и магнитным полем следует различать экраны, дополнительные геометрически, дуальные экраны и дополнительные геометрически дуальные экраны. Соотношения между полями дифракции дополнительных в этих разных смыслах экранов различны. Кроме того, эти соотношения различаются в зависимости от того, представлена ли дифракция вторичными волнами поля или суперпозицией невозмущенного поля с полем, рассеянным на дифракционных элементах. Следовательно, *принцип Бабине должен рассматриваться как общее свойство симметрии в полях, созданных дополнительными друг к другу дифракционными элементами, выражаемое различными формулами в зависимости от того, в каком смысле эти элементы дополняют друг друга. В частности, принцип Бабине сохраняет свою роль в методах, использующих расщепление дифракции полупрозрачными экранами на дифракцию непрозрачными электрическим и магнитным экранами.*

Список литературы

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973.
2. Стрэттон Дж. А. Теория электромагнетизма. М.; Л.: ГИТТЛ, 1948.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 1982.
4. Захарьев Л. Н., Леманский А. А. Рассеяние волн «черными телами». М.: Сов. радио, 1972.
5. Хёнл Х., Мауэ А., Вестпфаль К. Теория дифракции. М.: Мир, 1964.
6. Уфимцев П.Я. // Изв. вузов. Радиофизика. 1963. Т.11, № 6. С. 913–931.
7. Neugebauer H. E. J. // J. Appl. Phys. 1957. Vol.28, № 3. P. 302–303
8. Bethe H. A. // Phys.Rev. 1944. Vol. 66. P. 63–182.
9. Bouwkamp C. J. // Philips Res. Rep. 1950. Vol. 5. P. 401–422.
10. Totzeck M. // J. Opt. Soc. Amer. A. 1991. Vol. 8. P. 27–32.
11. Kottler F. // Ann. d. Phys. 1923. Vol. 71. P. 457–508.
12. Tsoy V. I., Melnikov L. A. // Optics Communications. 2005. Vol.256. P. 1–9.
13. Tsoy V. I., Melnikov L. A. // Optics Communications. 2008. Vol. 281. P. 1935–1940.

On the Problem of Drawbacks of Scientific Terminology

S. V. Eremina

The paper deals with the problem of analyzing the recent state of the terminology system. Though the work has a theoretical character, the analysis can be applied to practically all scientific areas, for the current tendencies of terminology developing in different subject areas are similar. Theoretical background of the structure of the terminology system has been considered. Tendentious drawbacks such as presence of polysemy and homonymy, phenomena inherent for a natural language, have been revealed and analyzed. Some useful guidelines on how to improve the terminology system have been suggested.

Introduction

Every field of science develops its own system of terms, or terminology according to the methodology, subject and techniques of research. The system of terms reflects the achievements of the science and sometimes, paradoxically, advances it. Terminology of any scientific area is not just a list of terms used by the scientists, but rather a sign formation having its own system-structure organization, reflecting the system-structure organization of concepts.

The system of terms could be considered as a formal or artificial language used to describe methodology, theory, research, etc. of a certain scientific area. It should be developed by the specialists of language in collaboration with the specialists of this branch of science. The result of the work is to be a terminology dictionary with a corpus, variants of pronunciation, variants of translation and interpretation, taken from the authoritative authentic resources.

Branches of science can be adjacent as well as overlapping. The later might lead to the overlapping of the systems of terms of those areas. Finally, this may lead to the situation when one term starts being used in different branches of one science, or even different sciences meaning quite different things, or slightly different ones. Both phenomena are regarded as serious drawbacks of the system of terms by the specialists of language, whereas the scientists may underestimate the situation being of opinion, that they can understand each other

without dictionaries. By all means, terms spelt and pronounced like another terms having different meanings (homonyms) in one field of science and terms whose meanings are connected should be analyzed corrected.

Methodology

A term (Lat. terminus – limit, boundary) is a word or group of words naming a concept of a specific subject area or any activity [1]. It is a part of the lexical system of the language, but can exist and function only within the terminology system. There are quiet many definitions of the terminology system, but very few of them may be regarded as satisfactory. One of them is the following: “The term is not just a word, but a word in a function of denominating the scientific concept” [2]. Specificity of terminology units as part of the vocabulary system is underlined by the definition: “A term is a word or a group of words of special sphere of usage, which is a name of the specific concept and demands definition” [3]. One more definition of the term worth paying attention to, emphasizing a semiotic character of the term: “The term is a sign of the specific semiotic system having a nominative-definitive function” [4].

According to the list of properties or features of terminology units [5], they are: system units, having a scientific definition, monosemantic within the one terminology system and emotionally neutral. The term can exist only in the system of terms; it should be a system unit from both lexical and morphological point of view to be able to form derivatives within a framework of the grammatical paradigm. For example, *dimensionless-dimensionality*, etc.

Having a scientific definition means that the meaning of the term should be explicitly and unambiguously formulated and presented in the interpretational English-English dictionary of a certain science. For example, aperture - *an opening through which light enters a camera and which can be adjusted in size* [6]. It is formed according to the rules of formulating the scientific definition; it should reveal system relations of the terms, which, in turn, reflect the relations of the concepts. It contains a generic term including the whole group or class of things (the generic term for *aperture* is *an opening*) and a specific term which excluding the considered thing from the like ones (specific term – *through which light enters a camera and which can be adjusted in size*). Being monosemantic implies having one lexical meaning within one subject specific area, i.e. within one terminology system. This feature is connected with independence of the term on the microcontext. The meaning of the term remains unchanged until any discovery or invention would change the referent (denotatum) of the concept. The changed features of the concept would lead to new characteristics of the terminology unit being the name of the changed concept.

A specific “task” of the term is to make morphological and conceptual correspondence evident. A root or roots of the term should be morphologically “fragrant” i. e. be taken from the words having literal variant of meaning. As a rule, the first variant of the meaning of any word in the semantic structure of lexical meaning outlined in the interpretational dictionary of the English language is literal, and this is to be taken if one needs a “fragrant” morphological unit.

The term has neither emotional nor stylistic expressiveness, being a part of the professional vocabulary. It can acquire figurative or expressive meaning only when leaving the system of terms start being used in General English. In this case the term stops being a term and starts being a vocabulary unit of General English. This process has a historical example: an adjective *atomic*, which was used to describe the atomic structure of matter until 1945 used to be emotionally neutral, as well as *quantum*, *parallelogram*, etc. after Hiroshima and subsequent escalation of war acquired additional meaning. Therefore, word-expression *this atomic age* understood literally without additional meaning can only denote *the era of technical progress* but not *ruthless menace*.

According to Arnold I. V. polysemy is inherent in the very nature of words and concepts as every object and every notion has many features and a concept reflected in a word contains a generalization of several traits of the object [7]. Some of these components of meaning are common with other objects. A word when acquiring a new meaning or meanings may also retain the previous meaning.

- e. g. *birth* – 1. *the act and time of being born*;
2. *an origin or beginning*;
3. *descent, family* [8].

In fact, what is good for General English, could be a drawback for terminology, because of the very nature of terms and the features stated above. Each term can have one and only one meaning, because its meaning is determined by the total system of terms. In case the meaning is qualitatively (semantic shift), or quantitatively (broadening of meaning) changed the definition of the term should be rewritten according to the new components of meaning, which in its turn correspond to new traits of the object.

Homonymy is also a wide spread lexico-grammatical phenomenon in of the English language. A homonym is a word spelt and pronounced like another word but has different meaning.

- e. g. *club n.* – 1. *a group of people who meet together regularly, esp. for a particular activity;*
 2. *an organization owing a building where elected, usu. male may stay;*
 3. *a heavy stick with one end thicker than the other, used as a weapon;*
 4. *one of the four suits in a pack of cards* [8].

The first and second meanings are an example of polysemy, whereas the second and third variants of the meaning are an example of homonymy. Those lexico-grammatical phenomena are interrelated: homonyms may appear as a result of divergence of variants of the meaning of one word. Those variants could lack their links and start denoting different objects.

The example below shows the phenomenon of polysemy, for the meanings of both words are connected judging by the components of their meanings: to cause an object to drift; to apply a force, which causes such a drift, see:

to bias – (Biol.) to cause an object to drift from its course by weighting it on one side, i. e. the object does not travel a strait line;

to bias – (Chem., Phys.) to apply a force which causes such a drift, or gives a tendency to a definite action; e. g. to bias the grid of an electronic valve by applying a negative potential which reduces the flow of electrons if they are attracted to the anode of the valve [9].

Despite the fact that a dictionary gives information on the meaning subject to a scientific area, the information is arranged incorrectly from the point of view of the discussed phenomena.

Dictionaries should present information on polysemy and homonymy in different ways: single semantic structure for polysemy, and separate entries for homonymy.

The following example illustrates the phenomenon of homonymy. These homonyms belong to different scientific areas and are correctly presented in the terminological dictionary: e. g.

base – (Phys.) a piece of semiconductor sandwiched between two pieces of opposite type;

base – (Biol.) the opposite end of a structure to the apex; the term usually implies a lower end which gives support to the structure, e. g. the base of the skull is the lower part, and it supports the remainder of the skull and contents.

base – (Chem.) a compound which reacts with acids to form a salt and water only. Bases are usually oxides and hydroxides of metals [9].

A question to be paid special attention to is: how do homonyms and polysemic terms enter the scientific terminology? What is it a result of? Some brief analysis of ways of enriching the system of terms makes possible to distinguish main ones:

Derivation: *asynchronous, endoscopy, transformation, etc.* Compound words: *far-field approximation, optical coherence tomography, etc.* Contractions: *CCD-charge-coupled device, EEM-excitation-emission map, etc.* Borrowings: *from one scientific area to the other, usually with a semantic shift: aperture (Phys.) - an opening through which light enters a camera and which can be adjusted in size*

In the given list borrowings seem to be promising in considering the question. Borrowing is the most productive way of enlarging the terminology system of science nowadays. Several kinds of borrowings can be pointed out, namely, borrowings from General English to ESP (English for specific purposes), e. g.

light – 1. (GE) the natural force that makes things visible [8];

2. (Ph.) the form of electromagnetic radiation to which a human eye is sensitive, etc [6].

In this case the meaning of the word borrowed is always changed, for transition from one system of concepts to the other implies change of system relations. The semantic change (or semantic shift) is presented explicitly in the interpretational dictionary in the form of definition. This kind of borrowings is called terminologization of the word.

One more kind is borrowings from one ESP to the other, or others, meanwhile it could have been a word from General English from the very beginning, e. g.

aperture – 1. (GE) narrow opening [8];

2. (Ph.) an opening through which light enters a camera and which can be adjusted in size;

3. (Tech.) the effective diameter of a lens or mirror;

4. (Opt.) an opening, usually circular, that limits the quantity of light that can enter an optical instrument [6, 9]. This kind of borrowings is the very place where appearing of homonyms and polysemantic terms could be expected. Analyzing the components of variants of meaning in the example above one can see that 2 and 4 are connected denoting a similar object (referent). Since the semantic shift is minor between those meanings which could be easily confused by a young scientist. They may also seem indistinguishable for an inexperienced language worker, and this is where the completeness of linguistic knowledge is critical in

assessing correctness. The 2 and 3 variants of meaning is a pair of homonyms, for a semantic shift made the objects (referent) quite different.

It would be better if the dictionary contained useful grammar information, too. The same article could have looked as follows:

aperture – 1. (GE) narrow opening;

2. (Ph.) an opening through which light enters a camera and which can be adjusted in size;

3. (Opt.) an opening, usually circular, that limits the quantity of light that can enter an optical instrument. *aperture* (Tech.) the effective diameter of a lens or mirror.

The less significant, but still popular nowadays is borrowings from Greek and Latin into ESP, e. g. *in vivo*, *in vitro*, *diagnostics*, *medium*, etc.

Both the list of features of terms and possible pitfalls should be born in mind while developing a system of terms of some new branch of science.

There is a list of four don'ts, which could be considered as guidelines useful both for young scientific workers and writers.

Don't borrow semantically unmotivated terms from other terminological systems.

Don't create semantic (author's) neologisms without consulting terminologists.

Don't use terms without checking their meaning in the dictionary in your writing.

Don't form a separate term without considering the whole system of terms.

Assessing the correctness of some new corpus of terms means verifying lexico-semantic adequacy, conformity to morpho-syntactic rules (derivation, compound words, contractions, borrowings), and functionality with respect to existing terminology. The system of terms is to be formed according to the rules of developing terminology of the subject area taking into account aforementioned features of terms. The system of terminological units is to be made isomorphic to the system of concepts of the subject area.

Conclusions

In the paper we have looked at the most characteristic features of terminology units. We have tried to show that a terminology corpus is not a list of terms but a specific language formation having its own system-structure frame. It is developed so that a system of terms corresponds to the system of concepts of a certain subject area. Theoretical analysis of terminology allowed us to state requirements according to which a system of terms of any scientific area can be formed. Analysis of the present state of systems of terms of various branches of sciences told us what scientist do with terminology of their professional area. We have expressed an opinion on a collaboration of scientists and terminologists in effort to develop methodology of refining terminology, which afterwards would take place in the dictionary.

Analysis of terminology dictionaries also allowed us to formulate some requirements to the interpretational dictionaries on science. Along with lists of terms and their definition dictionaries should present information on polysemy and homonymy in different ways: a semantic structure for polysemy, and separate entries for homonymy. e. g.

Literature

1. Лингвистический энциклопедический словарь. М., 1982.
2. Винокур О. Г. // Труды МИИФЛИ. 1939. Т. 1.
3. Даниленко Б. П. Русская терминология: Опыт лингвистического описания. М., 1977.
4. Никитина С. Е. Семантический анализ языка науки. М., 1987.
5. Реформацкий А. А. Вопросы терминологии. М., 1961.
6. Minidictionary of Physics Oxford University Press Oxford UK 1996
7. Арнольд И. В. Лексикология современного английского языка. М., 1973.
8. Oxford Advanced Learner's Dictionary. Oxford, 1996.
9. Godman A., Payne E.M.F. Longman Dictionary of Scientific Usage. М., 1987.

Pronunciation Instruction in the Process of Teaching English as the Second Language for Adults

Yu. A. Martynova

Intelligible oral communication requires an acceptable level of phonetic accuracy. Phonetic errors that significantly interfere with communication are the questions that of the main concern. In the article only one piece of correct speech has been considered, namely, the problem of word-final voicing. The author offers some possible ways to avoid part of the difficulties connected with this problem and tries to find an approach that matches the capabilities of students.

Introduction

Intelligible oral communication requires an acceptable level of phonetic accuracy. Phonetic errors that significantly interfere with communication are the questions that of the main concern. There are a number of mistakes common to ESL learners, Russians, for example. One of them is failure to voice word-final voiced consonants. The result is the misunderstanding and loss of communication: *send* sounds like *sent*, *bad* sounds like *bat* and *dog* like *dock*. This final-consonant problem might not be considered so crucial in understanding the message, if it occurred only occasionally. Unfortunately that voicing inaccuracies, if not eliminated on the first stages of learning, practically spoil the process of interacting.

Theoretical framework

The reasons causing mistakes in the pronunciation of final consonants can be seen as follows: first, a significant part of consonant sounds is distinguished by voicing alone. Consonant pairs that otherwise identical are *b – p*, *v – f*, *ð – θ*, *d – t*, *z – s*, *j – ʃ*, *ʒ – ʒ*, *g – k*. Second, the structure of English syllable mostly presents a vowel followed by a consonant: *dig – Dick*, *dead – debt*, *log – lock*. The pairs of the kind are extremely popular in literary English. This is the third reason: these words are the part of the basic vocabulary of English. Hence, the learners of ESL start using such words from the very beginning and if the problem with their pronunciation is not eliminated it would spoil the whole process of study the language.

Thus, final-consonant problems for English learners are really serious because they occurred not only occasionally. Voicing difficulties are very common among ESL students, and for Russian learners they are very actual, because the Russian language pronunciation proposes not to voice word-final consonants, like *дуб* [дуп], *нопор* [нопор], in spite of the fact that these voiced or voiceless sounds fulfill the meaning differential function: *нопор* – *threshold* and *нопок* – *sin*. This difference in inter-language pronunciation patterns expands to the failure to voice even initial sounds, for example, if in Russian is pronounced *все* [фсе] or *вход* [фход].

Thus this aspect of Phonetics is potentially damaging to communication, that's why pronunciation texts usually deal with the problems in a direct and obvious way: they underline the voicing contrasts between [b] and [p], [v] and [f], etc. This kind of work helps, but it is not the only, or even the best solution in all cases. As some scholars' studies in acoustic phonetics show [1] the best solution to word-final voicing problems depends on the location of the problem. To be more concrete, under certain circumstances the character of the preceding vowel is more crucial for the perception of voicing than voicing itself. From this point of view it's possible to use this very insight to help to improve learners' intelligibility. The above mentioned authors tried to describe what researchers have discovered about the perception of word-final voicing. In the course of their investigation they had developed some advice by means of which this useful information can be accessible to learners. And finally the authors propose to use a practical technique that can help learners use the information to hear and produce right distinctions.

The abovementioned research in the Phonetics has discovered a number of important insights: under certain circumstances the character of the preceding vowel is a great deal more important to the perception of the voicing than voicing itself [1].

Considering the properties of this kind of syllables it is possible to speak about such cases as:

1. The duration of the preceding vowel influences the pronunciation of the following consonant. This phenomenon was described in different works: "In English, vowels before voiced consonants are longer than they are before voiceless segments." [2]. It means that vowels in *bridge*, *cab* and *seed* are longer in duration than the corresponding vowels in *witch*, *cap* and *sit*. This duration difference happens to be more important for understanding than the voicing of final consonants, because in such cases the major difference between the pairs of words depends on the vowel length and not on the voicing of the final consonant.

2. In spite the fact that the pattern of vowel length is simple and regular, it should be born in mind that this lengthening and shortening of vowels does not take place in every vowel – consonant sequence. Mostly it depends on the character of a sound. The division English sounds into sonorants and nonsonorants plays its own role in the words pronunciation. Traditionally sonorants considered to include all vowels and these consonants: l, r, m, n, ŋ, w, y. Nonsonorants encompass all the other consonants in English. Sonorant consonants differ in length before voiceless and voiced nonsonorants as the vowels do: *fill*, *dame*, *far*, *long*, *bell*. If a vowel or a sonorant is followed by a vowel or by any sonorant consonant it forms a sonorant unit: /vowel + vowel/ - *tea*, *sea*, *free*; /vowel + sonorant/: *grill*, *seal*, *bar*, *more*, *fame*, *drum*, *moon*, *gang*, *song*, etc.

Answering the question when a sonorant unit is long and when is short, Bowen [3] found out three major determinants: phonological environment, degree of stress, and a position in a word. Let us briefly consider these situations one by one.

Depending on what sounds it is followed by, sonorant unit can be the longest (if there is no nonsonorant consonants after it: *jar, ring, bell, row*), less longer if it is followed by a voiced nonsonorant: *range, card, lord, bird*, and the shortest if it followed by voiceless nonsonorants: *mouse, belt, clinch, dart*.

Degree of stress influences the length of a sonorant unit in following way: the greater the stress on a sonorant unit, the greater its duration: *Champaign – command*. Obviously that phonological environment influence can be minimized by a lesser degree of stress or maximized by a greater degree of stress.

The first two items are closely connected with the sonorant unit position in the word, in particular, to its position in relation to the end of the word. In the end of the word the duration of sonorant unit is the longest. In the following examples we can see how the length of the sonorant unit dramatically shortens when moving away: *norm, normal, normally; store, storage*.

The abovementioned items should be regarded in a larger phonetic context. Producing utterances native speakers give a lot of clues to help their listeners to interpret the message. These clues may differ in importance in different situations. For example, a nonsonorant as voiced may be identified by relying on the strong signal of sonorant-unit length: *relieve, lodge, sleeve, river*. Under other circumstances the difference between *cradle* and *cattle* or *regulation* and *speculation* is determined not only by the length of the preceding sonorant unit, but by voicing itself. Lengthening only changes the role of voicing from major to minor, but doesn't eliminate the need of it.

Methodology

This information about phonological laws that are the foundation of the pronunciation of words is very important but it is rather special and is not stated optimally for learners. To use these guidelines, the students must already know the language well enough to be able to pronounce and evaluate sounds as voiceless or voiced. Hence, a teacher should refer to the “no prior knowledge assumption”: learners do not already know the language they are being taught [4].

In keeping with this common-sense assumption Dickerson offers ESL pronunciation rules that do not require students to have special knowledge. As the starting point he uses Standard English orthography. There are a lot of advantages in this approach. Besides the fact that English orthography is a very reliable guide for prediction in many areas of phonology, the written form of the language is accessible to learners at all levels of English instruction. Moreover the spelled shape of words is the shape learners know best, because most of the words in their vocabulary have been learned from a written source. That is why learners are more oriented to and more secure with the written form of words than the oral form of words. For example, “The primary stressed vowel in the last syllable of a word is lengthened when followed by

- a. no consonant letter: *three, fee, sea*; in such vowel-final words as *decay, delay saw, fly, say, row, slow* the lengthening takes the place too;
- b. a single consonant letter that is b, d, g, l, m, n, j, r, v, z: *gain, grove, explain*.
- c. a second consonant letter that is b, d, g, l, m, n, j, r, v, z: *lounge, farm, alarm, beard*” [1].

In the context of orthography it is necessary to mention the letter “s” and the combination “th” [5]. In different positions they represent both voiceless and voiced sounds. In order to designate these symbols as voiced consonants learners need to have additional contextual clues: they are pronounced as voiced after vowels (*is, his, was, goes, clothes*), when standing between vowels (*breathe, these, those, other*) or after voiced consonants (*length, lengthened, dogs, reads, needs*).

Knowing basic spelling rules can lead learners to correct decisions about word pronunciation in many cases. Though, there are some exceptions which stand out of the general rule. This case had been described by Dickerson [1]: The vowels in words like *cradle* and *candle* should be lengthened. In reality, they are not appreciably lengthened, because they are in penultimate, not ultimate, syllables ([kredəl], [kændəl]). To avoid lengthening vowels in such situations students must follow the subrule, that eliminates from the general rule words like those above, but allows words with combination “l” like *call*: if the second or third letter is l, the first consonant letter must be also l, before the vowel is lengthened: *small, doll, ball, all*.

There is one more phonetic rule accounting for the voicing of word-final consonants not only after primary-stressed vowels (where lengthening occurs), but also after secondary stressed and unstressed vowels. The generalization is qualified only by rules governing silent letters in words like *lamb, climb, sign, autumn*.

Thus, similar simple rules can give literate learners the necessary information to predict the major signal of sonorant – unit length without direct reference to the sound of words.

Simultaneously with mastering recognizing the written form of a word it's necessary to teach students to hear and use the unwritten features of it. The pedagogical rules for the abovementioned phenomena, length and voicing, are based on standard orthography. Therefore, written exercises are especially appropriate to help

learners master the rules. It seems reasonable to give the students written homework assignments that focus on length and voicing. Putting the rule-learning work outside of class will protect in-class time for oral work.

In class, a teacher should devote more time to practice of discriminating and producing lengthened sonorant units. Unfortunately, there are few materials available for teachers that would be aimed at practicing length and voicing, but it's not so difficult to produce such exercises, beginning from comparison of pairs of words, such as *graze – grace*, and moving to the phrase and sentence levels, so that lengthening can be embedded in dialogues and other natural speech.

The next stage of developing pronunciation skills is using the texts in which lengthening and voicing is required. Selecting or constructing sentences or texts for reading, it is necessary to remember that the word with a lengthened vowel must carry the main stress of the sentence and must be at the end of the sentence. Any following function words act like extra syllables, pushing the stressed vowel away from the end to positions where the vowel is not greatly lengthened. Compare the stressed vowels in the sentence pairs:

Nobody listened.

Nobody listened to it.

We didn't understand.

We didn't understand her.

Intense oral practice in class serves good foundation for better performance out of class. Learning rules are able to guide pronunciation and help students to master their language skills.

Conclusions

To summarize, this material shows what solution may have a common pronunciation problem, namely, word-final voicing: learning of spelling rules analyzing syllabic structure of the word. This problem presents only one small part of a sound system and is able to provide only one piece of correct speech. Still, this particular piece can be the starting point in affecting the learner's oral intelligibility and capability.

Literature

1. Wayne B. Dickerson // English Teaching Forum. A Journal for the Teacher of English Outside the United States. 1985. Vol. XXIII, № 1, P. 29 – 33.
2. Wolfram Walt, Robert Johnson // Phonological Analysis. Washington, D.C. Center for Applied Linguistics, 1982. P. 34.
3. Bowen J. Donald // Patterns of English Pronunciation. Rowley, Mass.: Newbury House, 1975. P. 17.
4. Dickerson Wayne B. // Language Learning. 1983. Vol. 33, № 3. P. 389.
5. Dickerson Wayne B. Teachers of English to Speakers of Other Languages. Oxford, 1984. 135 p.

Анализ учебника математики для подготовки абитуриентов физических факультетов

Г. В. Симоненко, О. И. Симоненко

В работе представлен анализ учебника математики, который используется для подготовки абитуриентов при поступлении на физические факультеты классических университетов. Найдены и исправлены некоторые ошибки учебника: Звавич Л. И., Рязановский А. Р. Алгебра. 8 класс: в 2 ч. Задачник для учащихся общеобразовательных учреждений. – 6-е издание. – М.: Мнемозина, 2009.

Введение

В настоящее время существует большой выбор учебных пособий и решебников для подготовки учащихся для поступления на физические факультеты университетов. Наибольшей популярностью пользуются задачники под редакцией М. И. Сканави [1 – 3]. Книги написаны в соответствии с программой для поступающих в вузы. Настоящее издание существенно переработано и дополнено, при этом сохранены почти весь массив задач пятого и шестого (стереотипного) изданий, теоретические сведения справочного характера и примеры решения задач с объяснением применяемых методов. Сохранены также разделение задач на три группы (А, Б, В) по их возрастающей трудности (умение решать задачи из группы А – минимально необходимый уровень подготовки учащихся к вступительным экзаменам во вузы). Однако в настоящий момент времени большинство учащихся с трудом справляется с этим набором задач и на первый план выходят учебные пособия, в которых представлены более простые задачи. Одним из наиболее удачных учебников в плане подбора учебного материала, его представления и подбора задач является учебник Звавича [4]. Однако, к большому сожалению, в этом пособии содержатся ошибки, которые в нашем случае играют весьма положительную роль: во-первых, учащимся на этом примере прививается умение критически относиться к информации, представленной в

учебнике; во-вторых, учащимся представляется возможность самостоятельно найти верное решение и указать источник ошибки в учебнике. В настоящей статье представлены результаты совместной работы учителя и учащихся гимназии № 4 г. Саратова по исправлению ошибок в учебнике Звавича [4].

Результаты

Все ошибки в учебнике можно сгруппировать в две таблицы. В табл. 1 приведены номера задач, ответы учебника, правильные ответы и примечания. В табл. 2 представлены номера задач с ошибками в условиях. Данная работа помогла исправить ошибки в учебнике, позволила учащимся критически относиться к напечатанным текстам, а самое главное научиться лучше решать математические задачи.

Таблица 1. Ошибки в ответах

Номер в учебнике	Ответы учебника	Правильные ответы	Примечание
0.19	b 2,8 5,7 0,07 57,2 68	b 2,8 5,7 0,0 768	0,88*0,65=0,572; 1,01*24=24,24
2.02 a	9	$\frac{63+x}{7}$	$\frac{29-x}{7} + \frac{34+2x}{7} = \frac{29-x+34+2x}{7} = \frac{63+x}{7}$
2.02 б	1	$\frac{5z-17y}{17z-5y}$	$\frac{2x+5z}{17z-5y} + \frac{2x+17y}{5y-17z} = \frac{2x+5z-2x-17y}{17z-5y} = \frac{5z-17y}{17z-5y}$
3.14	$y=x+3$	$y=2x+6$	$y = \frac{x^2+x-6}{x} \Big _{x \neq 0} \Leftrightarrow y = \frac{x(x+3)(x-2)}{x(x-2)} \Leftrightarrow y = 2(x+3)$ область определения функции в ответах учебника записана верно
5.12 a	При $a=-11$ и при $a=10/3$ решений нет, при прочих a $x = \frac{4a+3}{a+11}$	При $a=0;5$ решений нет, при прочих a $x = \frac{2-2a}{a-5}$	$\frac{2x+3}{x+4} + \frac{x}{x+1} = 2 \Leftrightarrow \frac{2x^2+3x+2x+6+2x^2+2x+2x+2}{(x+4)(x+1)} = 0 \Leftrightarrow \frac{(2x^2+4x+6)+2x^2}{(x+4)(x+1)} = 0 \Leftrightarrow$ $(2x^2+4x+6)+2x^2 = 0$ $(x+4)(x+1) \neq 0$
7.21 a	8	0	4,(1234567012) 548:10=54 и остаток 8 8 цифра- 0
8.38 в	$-\frac{5}{3}$	$-\frac{5}{3}$	$(\sqrt{3x+5}+3)^2 = 9 \Leftrightarrow \begin{cases} \sqrt{3x+5} = 0 \\ \sqrt{3x+5} = -6 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 3x+5 = 0 \\ 3x+5 = 36 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = -\frac{5}{3} \\ x = \frac{31}{3} \end{cases}$
8.38 г	$-\frac{5}{3}; \frac{31}{3}$	$-\frac{5}{3}; \frac{31}{3}$	$(\sqrt{3x+5}-3)^2 = 9 \Leftrightarrow \begin{cases} \sqrt{3x+5} = 0 \\ \sqrt{3x+5} = 6 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 3x+5 = 0 \\ 3x+5 = 36 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = -\frac{5}{3} \\ x = \frac{31}{3} \end{cases}$
8.39 б	$(-\frac{2}{3}; 7)$	(-1,5;7)	$\sqrt{2x+3} + \sqrt{y+4x-1} = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} 2x+3 = 0 \\ y+4x-1 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = -1,5 \\ y = 7 \end{cases}$
11.22	139	235	$-32 < 12a < 96$ $-48 < -10b < 60$ $-80 < 12a - 10b < 156$ Выражение может принимать 79 отрицательных, 155 положительных и 0. Всего-235
13.03 в	162	135	$(\sqrt{81-14\sqrt{5}})^2 + (\sqrt{7+\sqrt{5}})^2 = 81 - 14\sqrt{5} + 49 + 14\sqrt{5} + 5 = 135$
13.05 б	$a=2; b=-1$	$a=2; b=1$	Знак уже учтен в записи
13.51 б	$y = \frac{3}{4}x, x \leq 0$	$y = -\frac{3}{4}x, x \leq 0$	$y = \sqrt{-2x} \cdot \sqrt{-0,125x} \Leftrightarrow \begin{cases} y = \sqrt{0,25x^2} \\ x \leq 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} y = -0,5x \\ x \leq 0 \end{cases}$
14.01	42	84	$(\sqrt{3}+\sqrt{7}+\sqrt{10})(\sqrt{3}+\sqrt{7}-\sqrt{10})(\sqrt{3}-\sqrt{7}+\sqrt{10})(-\sqrt{3}+\sqrt{7}+\sqrt{10}) = ((\sqrt{3}+\sqrt{7})^2-10)((\sqrt{3}-\sqrt{7})^2-10)$
14.05 a	1	$\frac{1}{\sqrt{y}}$	$(\frac{1}{\sqrt{x}} - \frac{1}{\sqrt{x+\sqrt{y}}}) : (\sqrt{x} - \frac{x+\sqrt{y}}{\sqrt{x+\sqrt{y}}}) \cdot \sqrt{y} = \frac{(\sqrt{x+\sqrt{y}}-\sqrt{x})(\sqrt{x+\sqrt{y}}+\sqrt{x})\sqrt{y}}{\sqrt{y}(\sqrt{x+\sqrt{y}}+\sqrt{x})(\sqrt{x+\sqrt{y}}-\sqrt{x})} = \frac{\sqrt{x+\sqrt{y}}-\sqrt{x}}{\sqrt{y}(\sqrt{x+\sqrt{y}}-\sqrt{x})} = \frac{1}{\sqrt{y}}$
14.07	$\frac{1}{\sqrt{x}-\sqrt{y}}$	$\sqrt{x}+\sqrt{y}$	$(\sqrt{x} - \frac{\sqrt{x+y}}{\sqrt{x+\sqrt{y}}}) : (\frac{\sqrt{x}}{\sqrt{x+\sqrt{y}}} + \frac{\sqrt{y}}{\sqrt{x+\sqrt{y}}} - \frac{x+y}{x-y}) = \frac{\sqrt{x+\sqrt{y}}-\sqrt{x}}{\sqrt{x+\sqrt{y}}} : \frac{\sqrt{x+\sqrt{y}}+\sqrt{x}}{x-y} = \frac{(\sqrt{x+\sqrt{y}}-\sqrt{x})(\sqrt{x+\sqrt{y}}+\sqrt{x})}{(\sqrt{x+\sqrt{y}})(\sqrt{x+\sqrt{y}}-\sqrt{x})} = \frac{1}{\sqrt{y}}$

14.11	$\frac{a}{a-b}$	$\frac{a+2b}{a-b}$	$\left(\frac{a\sqrt{a+b\sqrt{a}}}{\sqrt{a+b\sqrt{a}}}\right) : (a-b) + \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{a-b}} = \frac{a\sqrt{a+b\sqrt{a}}}{a-b} + \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{a-b}} = \frac{a\sqrt{a+b\sqrt{a}} + \sqrt{a}\sqrt{a-b}}{a-b} = \frac{a+2b}{a-b}$
16.40	367;437	363;437; -437;-363	Если $y = 400$, то $a = -437$; $a = -363$ Если $y = -400$, то $a = 437$; $a = 363$
16.41	3;10	3;11	
18.30	$\frac{11}{15}$	$\frac{21}{15}$	1) $-\frac{64}{15x} = -4 \Rightarrow x = \frac{16}{15}$; 2) $\frac{4}{2x} = -4 \Rightarrow x = -\frac{1}{2}$; 3) $\frac{16}{15} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{11}{15}$
18.49	$F(x) = \frac{x}{z}$	$F(x) = -\frac{x}{z}$	
20.53	4	4,5	$x^2 + 4x + 5 - 2x + x^2 = 2x^2 + 2x + 5 = 2(x + 0,5)^2 + 4,5$
20.67 a	(1;1);(0;5)	(1;1);(-1;5)	$0,25(x^2 - 8x + 11) = x^2 - 2x + 2 \Leftrightarrow 9x^2 - 9 = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} x = 1 \\ x = -1 \end{cases}$
20.83	$y = 3x^2 - 6x + 5$	$y = 0,75x^2 - 1,5x + 2,75$	$\begin{cases} -\frac{b}{2a} = 1 \\ a + b + c = 2 \\ 9a + 9b + c = 5 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = \frac{3}{4} \\ b = -\frac{3}{2} \\ c = 2\frac{3}{4} \end{cases}$
20.84	$y = -x^2 - 2x + 3$	$y = -4x^2 + 8x$	График проходит через начало координат, следовательно, $c = 0$ $\begin{cases} -\frac{b}{2a} = -1 \\ a - b = 4 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} b = 8 \\ a = -4 \end{cases}$
20.86	$y = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} (x - x_0)^2 + y_0$	$y = \frac{y_1 - y_0}{(x_1 - x_0)^2} (x - x_0)^2 + y_0$	$y_1 = a(x_1 - x_0)^2 + y_0 \Rightarrow a = \frac{y_1 - y_0}{(x_1 - x_0)^2}$ $y = \frac{y_1 - y_0}{(x_1 - x_0)^2} (x - x_0)^2 + y_0$
20.88	$y = x^2 - 2x$	$y = 2x^2 - 3x$	$\begin{cases} a + b = -1 \\ 4a + 2b = 2 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 2 \\ b = -3 \end{cases}$
21.27	A) 15	14	$x^2 - 11x = 3x - 1 \Rightarrow x^2 - 14x + 1 = 0 \Rightarrow \begin{cases} x = \frac{14 + 2\sqrt{47}}{2} \\ x = \frac{14 - 2\sqrt{47}}{2} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 7 + 4\sqrt{3} \\ x = 7 - 4\sqrt{3} \end{cases}$ Прямых $x = n$ будет от 1 до 13, частей будет 14
21.27	Б) 6	5	$-2x^2 + 7x = x - 1 \Rightarrow 2x^2 - 6x - 1 = 0 \Rightarrow \begin{cases} x = \frac{6 + 2\sqrt{11}}{4} \\ x = \frac{6 - 2\sqrt{11}}{4} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = \frac{3 + \sqrt{11}}{2} \\ x = \frac{3 - \sqrt{11}}{2} \end{cases}$ Прямых $x = n$ будет от 0 до 3, частей будет 5
21.27	В) 9	8	$x^2 + 9x - 5 = -x^2 + 7x + 14 \Rightarrow 2x^2 - 4x - 1 = 0 \Rightarrow \begin{cases} x = \frac{4 + 2\sqrt{42}}{4} \\ x = \frac{4 - 2\sqrt{42}}{4} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = \frac{2 + \sqrt{42}}{2} \\ x = \frac{2 - \sqrt{42}}{2} \end{cases}$ Прямых $x = n$ будет от -2 до 4, частей будет 8

Продолжение табл. 1

21.27	B)4	3	$5x^2 - 9x = x^2 - 13x + 8 \Rightarrow 4x^2 + 4x - 8 = 0 \Rightarrow x^2 + x - 2 = 0$ Прямых $x=n$ будет от -1 до 0, частей будет 3
22.21	(-1,25;-0,75)	(-1,25;-0,75)	$5-4x=0 \Rightarrow x = 1,25$
26.09 a	$x^2 - 7x\sqrt{2} + 10 = 0$	$x^2 - 6x\sqrt{2} + 10 = 0$	$x_1 + x_2 = \sqrt{2} + 5\sqrt{2} = 6\sqrt{2}$
26.11 r	$x^2 - 200x + 400$	$x^2 - 200x + 10000$	$x_1 x_2 = 100 \cdot 100 = 10000$
26.24	$175x^2 - 15x - 9 = 0$	$175x^2 - 15x - 1 = 0$	$\begin{cases} x_1 + x_2 = \frac{2}{7} \\ x_1 \cdot x_2 = -\frac{1}{7} \end{cases}$ $\begin{cases} \frac{x_1}{2} + \frac{x_2}{2} = \frac{2}{28} \\ \frac{x_1}{2} \cdot \frac{x_2}{2} = -\frac{1}{112} \end{cases} \Rightarrow x^2 - \frac{2}{28}x - \frac{1}{112} = 0 \Rightarrow 175x^2 - 15x - 1 = 0$
26.27	$(4 - \sqrt{7}; 4 + \sqrt{7}); (4 + \sqrt{7}; 4 - \sqrt{7})$	$(4 - \sqrt{15}; 4 + \sqrt{15}); (4 + \sqrt{15}; 4 - \sqrt{15})$	Нужно решить уравнение $x^2 - 8x + 1 = 0$. $\begin{cases} x = 4 - \sqrt{15} \\ x = 4 + \sqrt{15} \end{cases}$
37.15	$-\frac{5}{13}; \frac{5}{1}$	$-\frac{5}{13}; \frac{5}{13}$	$13x^2 + 8 x - 5 = 0 \Rightarrow x = \pm \frac{5}{13}$
37.11 a	0,4	1,4	$\frac{ 2x-3 }{3x^2-5x-2} = \frac{ 5-3x }{3x^2-5x-2} \Rightarrow \begin{cases} 2x-3 = 5-3x \\ 3x^2-5x-2 \neq 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 5x=8 \\ x=2 \\ x \neq -\frac{1}{3} \\ x \neq 2 \end{cases} \Rightarrow x = \frac{5}{3}$
37.11 в	3,5; $0,2(2 \pm \sqrt{89})$	$3,5; \frac{-3 \pm \sqrt{129}}{10}$	$\frac{ 2x-7 }{3x^2-5x+2} = \frac{ 9,5-x }{4x^2-4x-2} = \frac{2 x-3,5 }{3x^2-5x+2} = \frac{ 9,5-x }{4x^2-4x-2} = 0 \Rightarrow$ $ x-3,5 \left(\frac{8x^2-8x-4-3x^2+5x-2}{(x-1)(3x-2)(2x+1)(2x+3)} \right) = 0$ $\Rightarrow x-3,5 \frac{5x^2-3x-6}{(x-1)(3x-2)(2x+1)(2x+3)} = 0 \Rightarrow$ $\begin{cases} x = 3,5 \\ x = \frac{-3 \pm \sqrt{129}}{10} \end{cases}$
37.11 r	10	1;10	$\frac{4x-4}{3x^2-5x+6} = \frac{ 1-x }{x^2-4x+4} \Rightarrow x-1 \left(\frac{4x^2-16x+16-3x^2+5x-6}{(3x^2-5x+6)(x-2)^2} \right) = 0 \Rightarrow$ $ x-1 \frac{x^2-11x+10}{(3x^2-5x+6)(x-2)^2} = 0 \Rightarrow \begin{cases} x = 1 \\ x = 10 \end{cases}$

37.20	-3; -1,5; 1; 9	-3; -1,5; 1; 4,5	$ x^2 + 3x + 4 + x^2 - 4x + 5 = 10 x \Leftrightarrow x^2 + 3x + 4 + x^2 - 4x + 5 = 10 x \Leftrightarrow$ $2x^2 - x + 9 = 10 x \Leftrightarrow \begin{cases} 2x^2 - 11x + 9 = 0 & x \geq 0 \\ 2x^2 + 9x + 9 = 0 & x < 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \begin{cases} x = 1 \\ x = 4,5 \end{cases} \\ \begin{cases} x = -1,5 \\ x = -3 \end{cases} \end{cases}$
37.25	$\left[\frac{7}{3}; +\infty\right)$	$\left[\frac{8}{3}; +\infty\right)$	$ 5x - 2 - 7x - 3 + 2x = 1 \Leftrightarrow \begin{cases} 2 - 5x - 3 + 7x + 2x - 1 = 0 \\ 5x - 2 + 7x - 3 + 2x - 1 = 0 \\ 5x - 2 - 7x + 3 + 2x - 1 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \begin{cases} x = \frac{2}{3} \\ x = 0,5 \end{cases} \\ \begin{cases} x = \frac{2}{3} \\ x = \frac{1}{3} \end{cases} \\ \begin{cases} x = \frac{1}{3} \\ x = 0 \end{cases} \end{cases}$ $\Leftrightarrow x \in \left[\frac{2}{3}; \frac{8}{3}\right)$
38.03	-5,5; 3	-3; 3	$(x^2 - 9)\sqrt{2x + 11} = 9$ $x^2 \Leftrightarrow (x^2 - 9)(\sqrt{2x + 11} + 1) = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} x^2 - 9 = 0 \\ 2x + 11 \geq 0 \\ \sqrt{2x + 11} = -1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 3 \\ x = -3 \end{cases}$
38.09 a	-1	2	$\sqrt{x-2} \cdot \sqrt{x+1} = \sqrt{x^2-x-2} \Leftrightarrow \begin{cases} x-2 = 0 \\ x+1 = 0 \\ x-2 \geq 0 \end{cases} \Leftrightarrow x = 2$
38.10 6	-2; 2	-2; 3	$x + 6 = 5\sqrt{x+6} - 6 \Leftrightarrow x + 6 - 5\sqrt{x+6} + 6 = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \sqrt{x+6} = 2 \\ \sqrt{x+6} = 3 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = -2 \\ x = 3 \end{cases}$
38.11 r	$2; \frac{11 - \sqrt{29}}{2}$	$2; \frac{11 + \sqrt{29}}{2}$	$(x-3)\sqrt{x+2} = 3x-8$ Пусть $\sqrt{x+2} = t$, тогда уравнение примет вид: $(t^2 - 5)t = 3t^2 - 14 \Leftrightarrow$ $t^2 - 3t^2 - 5t + 14 = 0 \Leftrightarrow (t-2)(t^2 - t - 7) = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} t = 2 \\ t = \frac{1 \pm \sqrt{29}}{2} \end{cases}$ Учитывая, что t – число неотрицательное, получим $\begin{cases} \sqrt{x+2} = 2 \\ \sqrt{x+2} = \frac{1 + \sqrt{29}}{2} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 2 \\ x = \frac{11 + \sqrt{29}}{2} \end{cases}$
38.12 6	3	0; 1,25	$\frac{3}{\sqrt{x+1}} + 2\sqrt{x+1} = 5$ Пусть $\sqrt{x+1} = t$, тогда уравнение примет вид: $2t^2 - 5t + 3 = 0 \Leftrightarrow$ $\begin{cases} t = 1,5 \\ t = 1 \end{cases}$ тогда $\begin{cases} x = 1,25 \\ x = 0 \end{cases}$

Окончание табл. 1

40.11 6	$X > 2$	$X < 2$	$(7 - \sqrt{43})x < 14 - \sqrt{172} \Rightarrow (7 - \sqrt{43})x < 2(7 - \sqrt{43})$ $7 > \sqrt{43}$, следовательно, знак неравенства не меняется.
40.12а	$(-\infty; 3,5]$	$(-\infty; \frac{7}{2}]$	Функция определена при условии: $2-7x \geq 0 \Rightarrow x \leq \frac{2}{7}$
40.14 в	$x \leq \frac{17}{19}$	$x \leq \frac{26}{19}$	$\frac{2-2x}{2} - \frac{2x+2}{4} \leq \frac{1-x}{2} - \frac{x-1}{10} \Leftrightarrow 12 - 8x - 15x - 10 \leq 10 - 40x - 2x + 18 \Leftrightarrow$ $19x \leq 26 \Rightarrow x \leq \frac{26}{19}$
41.03 в	$(0; \frac{2}{27})$	$(0; \frac{1}{9})$	$-81x^2 + 9x > 0 \Rightarrow 9x(9x - 1) < 0 \Rightarrow 0 < x < \frac{1}{9}$

Таблица 2. Ошибки в условии

Номер в учебнике		Примечание
2.04 в	$\frac{0,04t^2}{0,2t - 10} + \frac{4t - 100}{5(2 - 0,25t)} = \frac{0,04t^2}{0,2(t - 50)} + \frac{4t - 100}{1,25(8 - t)}$	Получились дроби с разными знаменателями, хотя номер предполагает, что знаменатели должны быть равными или противоположными.
2.10 а	Вместо $\frac{a^2}{(a-b)^2} - \frac{a+b}{2a-2b}$ должно быть $\frac{a^2}{(a-b)^2} - \frac{a+b}{2a-2b}$	-
3.06	Вместо $(8a^2 + 1): \frac{4a^2 - 2a + 1}{n}$ должно быть $(8a^3 + 1): \frac{4a^2 - 2a + 1}{n}$	$(8a^3 + 1): \frac{4a^2 - 2a + 1}{n} = \frac{(2a+1)(4a^2 - 2a + 1)n}{4a^2 - 2a + 1} = (2a + 1)n$ ответ соответствует ответу в конце учебника
4.06	Вместо $a = -0,5$, нужно $n = -0,5$	-
8.23	Условие: Докажите, что существует девятнадцать последовательных чисел, среди которых нет ни одного числа, являющегося полным квадратом. Должно быть 18, а не 19.	$n^2 - (n - 1)^2 = 2n - 1$ максимальный промежуток будет между 10^2 и 9^2 , от 82 до 99, этот промежуток содержит 18 чисел.
11.03	Вместо $\frac{a-b}{2} < \frac{b-a}{-2} < \frac{a-b}{-2} < \frac{b-a}{-2}$	Ответ будет соответствовать ответу в учебнике
13.28	Вместо $(c + \sqrt{d})(c^2 + c\sqrt{d} + d)$ должно быть $(c - \sqrt{d})(c^2 + c\sqrt{d} + d)$	Все остальные примеры на ФСУ разность или сумма кубов
13.35	$4 - 4\sqrt{a} + 1$ должно быть $4 - 4\sqrt{a} + a$	Иначе не раскладывается на множители
13.51	Вместо $y = \frac{(\sqrt{x} + \sqrt{3x})^2 - 4}{\sqrt{3}}$ должно быть $y = \frac{(\sqrt{x} + \sqrt{3x})^2 - 4x}{\sqrt{3}}$	Тогда получается ответ учебника
18.10	Неверно указаны границы отрезка $[-2; -4]$, нужно $[-4; -2]$	-
19.04	Вместо $-y = f(x)$ должно быть $y = f(x)$	-
20.93	Кусочное задание функции вместо $x = 2$ должно быть $x = -2$	-
21.06	Вместо $x^3 - 4x^2 + x + 5 = 0$ должно быть $x^3 - 4x^2 + x + 6 = 0$	Получаются целые числа, которые легко найти по графику.
22.30	Вместо параболы должно быть гипербола	
22.31 а	Вместо $-\frac{2}{x} = 1 - x^2$ лучше $-\frac{2}{x} = 2 - x^2$	При графическом решении уравнений целые корни предпочтительнее (тем более это первый пример в этом номере, у всех остальных уравнений корни-целые числа)
22.33и 22.34	Вместо парабол - гиперболы	-

23.12	Вместо $y = x^2 - x $ должно быть $y = x^2 - 4x $	Рассматривается процесс построения графика функции $y = f(x) $
24.06	Вместо $\frac{7}{2}x^2 - 5x\sqrt{2} + 1 = \frac{7(\sqrt{7})^2}{3} - 5\sqrt{14} + 1$ должно быть $\frac{7}{2}x^2 - 5x\sqrt{2} + 1 = \frac{7(\sqrt{7})^2}{2} - 5\sqrt{14}$	Левая и правая части должны содержать одинаковые коэффициенты
25.07	Вместо $x^2 - (1 - p)x - 2p = 0$ должно быть $x^2 - (1 - 2p)x - 2p = 0$	По аналогии с другими примерами из этого номера, решается по теореме Виета
26.32 а	Вместо $\begin{cases} x + y + xy = 22 \\ xy = 15 \end{cases}$ нужно записать $\begin{cases} x + y + xy = 23 \\ xy = 15 \end{cases}$	Решением будут целые числа (3;5); (5;3) аналогично всем остальным системам данного номера
26.33	Вместо $\begin{cases} x - 5y = b - 5 \\ xy = -b \end{cases}$ нужно записать $\begin{cases} x - 5y = b - 5 \\ xy = b \end{cases}$ или $\begin{cases} x - 5y = b + 5 \\ xy = -b \end{cases}$	–
28.12	Вместо 5 км должно быть 30 км	В задаче до пункта С осталось 6 км, нужно найти расстояние ВС, естественно оно должно быть больше 6 км.
28.43	Такая же задача, как 28.39	–
37.36 б	Вместо $ x^2 - 4x - 1 - x^2 - 101x = 1 - 97$ должно быть $ x^2 - 4x - 1 - x^2 - 101x = 1 - 97x$	–
Стр.192	Вместо № 38.07 идет № 40.07	–

Заключение

В работе приведены результаты по исправлению ошибок в учебнике Звавича [4]. При этом, кроме основной задачи по исправлению ошибок, решена еще задача по воспитанию критического отношения у учащихся к используемой учебной литературе и полученному результату. Подробно изложенный материал представлен на интернет - странице <http://www.oisimonenko.ucoz.ru>.

Список литературы

1. Полный сборник решений задач для поступающих в вузы. Группа А / под ред. М. И. Сканави. М.: Мир и образование; Минск: Харвест, 2003. 912с.
2. Полный сборник решений задач для поступающих в вузы. Группа Б/ под ред. М. И. Сканави: в 2 кн. М.: Мир и образование; Минск: Харвест, 2003.
3. Сборник задач по математике для поступающих во втузы. / под ред. М. И. Сканави: учеб. пособие. 6-е изд., перераб. М.: Высшая школа, 1992.
4. Звавич Л. И., Рязановский А. Р. Алгебра. 8 класс: в 2 ч. Задачник для учащихся общеобразовательных учреждений. 6-е изд. М.: Мнемозина, 2009.