

The background is a grayscale scanning electron microscope (SEM) image. It shows a surface with a large, prominent crack running from the top left towards the center. The surface is covered with numerous small, angular, light-colored particles or grains of varying sizes. The lighting creates highlights and shadows, emphasizing the three-dimensional nature of the surface features.

**ПРОБЛЕМЫ  
ОПТИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ  
И  
БИОФОТОНИКИ**

**SEM -2013**

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

**«ПРОБЛЕМЫ  
ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
И БИОФОТОНИКИ  
SFM-2013»**

Материалы 17-й Международной молодежной научной школы  
по оптике, лазерной физике и биофотонике

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

24 – 27 сентября 2013 года

Саратов



Саратов  
НОВЫЙ ВЕТЕР  
2013

УДК 535(068)  
ББК 22.343.43  
П78

**Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013:** материалы 17-й  
П78 Междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофотонике / под ред.  
Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. – Саратов : Изд - во «Новый ветер», 2013. – 202 с. : ил.  
ISBN 978-5-98116-171-1

В сборник вошли приглашенные лекции и доклады участников 1-го Международного симпозиума по оптике и биофотонике и 17-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, организованной и проведенной в Саратове с 24 по 27 сентября 2013 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.

*Международный симпозиум по оптике и биофотонике проведен при финансовой поддержке РФФИ  
(проект № 13-02-06107 г)*

*Международная научная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике проведена при финансовой поддержке Программы целевых расходов Президиума РАН  
«Поддержка молодых ученых» на период 2012-2013 гг.*

УДК 535(068)  
ББК 22.343.43

Научное издание

«ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ  
SFM-2013»

Материалы 1-го Международного симпозиума по оптике и биофотонике и 17-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике

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

Оригинал-макет подготовила Е. С. Букарева

Подписано в печать 01.12.2013. Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 23,72 (25,51).

Тираж 100. Заказ 12

Издательство «Новый ветер»  
410012, Саратов, Астраханская, 79.

ISBN 978-5-98116-171-1

© Саратовский государственный  
университет, 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	5
<b>ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ</b> .....	9
ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ КОМПРЕССИИ НА СОСТОЯНИЕ ОКСИГЕНАЦИИ ГЕМОГЛОБИНА КРОВИ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА IN VIVO <i>О.А. Зюрюкина, И.А. Нахаева, Мохаммед Р. Мохаммед, Ю.П. Синичкин</i>	9
ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ БИОПСИЯ В РЕЖИМЕ МАЛОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ВПЕРЕД: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПАТОЛОГИЙ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА <i>Д.А. Зимняков, М.В. Алонова, Е.М. Решетникова, Е.М. Галкина, С.Р. Утц, Дж.С. Сина, О.В. Ангельский, С.Б. Ермоленко, П.В. Ивашко</i>	17
СРАВНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕКТИВНО ОБЛУЧЕННОЙ ЖИРОВОЙ ТКАНИ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ И ИНДОЦИАНИНОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ <i>В.А. Дубровский, И.Ю. Янина, В.В. Тучин</i>	25
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ РЕАКЦИЙ АГГЛЮТИНАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ, УСИЛЕННЫХ СТОЯЧЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ВОЛНОЙ <i>В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева</i>	34
СРАВНЕНИЕ ТУРБОДИМЕТРИЧЕСКОГО И МИКРОСКОПИЧЕСКОГО МЕТОДОВ РЕГИСТРАЦИИ АГГЛЮТИНАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ IN VITRO <i>В.А. Дубровский, И.В. Забенков, М.Ф. Медведева, С.О. Торбин</i>	42
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТКАНИ ПАРИЕТАЛЬНОЙ БРЮШИНЫ В СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ 350-2500 НМ <i>М.Д. Козинцева, А. Н. Башкатов, В. И. Кочубей, Э. А. Генина, С.Ю. Городков, Д. А. Морозов, В.В. Тучин</i>	49
ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ В КОЖЕ <i>EX VIVO</i> <i>В.Д. Генин, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин</i>	56
РАЗРАБОТКА МЕТОДА КАЛИБРОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ КАПИЛЛЯРНОГО КРОВОТОКА МЕТОДОМ АНАЛИЗА КОНТРАСТА ЛАЗЕРНЫХ СПЕКЛОВ <i>А.Д. Турыгин, И.В. Федосов, В.В. Тучин</i>	63
ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО ДОПЛЕРОВСКОГО АНЕМОМЕТРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ТЕЧЕНИЯ В ФАНТОМАХ КРОВЕНОСНЫХ МИКРОСОСУДОВ <i>М.А. Бороздова, И.В. Федосов, В.В. Тучин</i>	68
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОЖИ IN VIVO ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ГИПЕРОСМОТИЧЕСКОГО АГЕНТА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ОПТИЧЕСКОЙ И ТЕРАГЕРЦОВОЙ ДИАГНОСТИКИ <i>К.Н. Колесникова, Е.М. Галкина, А.В. Каракаева, С.Р. Утц, Е.А. Колесникова, В.В. Тучин</i>	74
<b>ВОЛНОВАЯ И КВАНТОВАЯ ОПТИКА</b> .....	82
РАЗНОСТЬ ФАЗ КОЛЕБАНИЙ В ОПТИЧЕСКОМ СПЕКЛ-МОДУЛИРОВАННОМ ПОЛЕ: ЧИСЛЕННЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ <i>Н.Ю. Мысина, Л.А. Максимова, Б.Б. Горбатенко, В.П. Рябухо</i>	82
ДИФФУЗИОННАЯ НИЗКОКОГЕРЕНТНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД <i>Д.А. Зимняков, О.В. Ушакова, Е.А. Исаева, С.А. Ювченко, Дж.С. Сина, О.В. Ангельский, С.Б. Ермоленко, П.В. Ивашко, Н.С. Маркова</i>	86
О ПЛАЗМЕННОМ РЕЗОНАНСЕ И ЭЛЕКТРОННОЙ ФОТОЭМИССИИ В СРЕДНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ. ЛЕКЦИЯ <i>А.Г. Роках</i>	91
СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОПУСКАНИЯ СТЕКЛЯННОГО ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛОКНА <i>А.С. Пластун, А.И. Конюхов, Е.А. Романова, Т. Бенсон</i>	99
ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ В НЕЛИНЕЙНЫХ МИКРОРЕЗОНАТОРАХ <i>Д.С. Животков, Е.А. Романова</i>	103
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАЗВИТИЯ РЕЗОНАНСНОГО САМОВОЗДЕЙСТВИЯ В ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ПУЧКАХ <i>И.Л. Пластун, А.Н. Бокарев</i>	109
ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОЗРАЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПРИ ЭВОЛЮЦИИ КВАЗИРЕЗОНАНСНОГО	

АДИАБАТОНА <i>О.М.Париков, Е.Р.Говоренко</i>	114
ЛАЗЕРНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ В ОБЛАСТИ КОНТАКТА ТВЕРДОГО ШАРА С ПОВЕРХНОСТЬЮ УПРУГОГО ТЕЛА <i>В.С.Лиходин, П.В.Рябухо, П.К.Плотников</i>	123
ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ИЗМЕРЕНИЯХ НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ Z-СКАНИРОВАНИЯ <i>И.В. Съестнов</i>	127
<b>СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ.....</b>	130
АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МАТРИЦЫ ДИНАМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ <i>С.П.Гавва</i>	130
ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ В МЮОННОМ ВОДОРОДЕ И ПОЗИТРОНИИ МЕТОДОМ КВАЗИПОТЕНЦИАЛА <i>Н.А.Бойкова, О.А.Бойкова, В.А.Бойков</i>	134
РЕШЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ С УЧЕТОМ СИММЕТРИИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ АВ INTIO И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ <i>М.К.Березин, Г.Н.Тен, К.В.Березин, Д.А.Забалуев, В.В.Нечаев, М.Л.Чернавина, В.И.Березин</i>	139
ИНДЕКСЫ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПО МАСШТАБИРОВАНИЮ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ <i>М.К.Березин, Г.Н.Тен, К.В.Березин, Д.А.Забалуев, В.В.Нечаев, М.Л.Чернавина, В.И.Березин</i>	141
РАСЧЕТ ПОРЯДКОВ СВЯЗЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ <i>ab intio</i> И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ <i>М.К.Березин, Г.Н.Тен, К.В.Березин, Д.А.Забалуев, В.В.Нечаев, М.Л.Чернавина, В.И.Березин</i>	146
РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ И ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГЛИОКСАЛЯ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ <i>М.К.Березин, Г.Н.Тен, К.В.Березин, Д.А.Забалуев, В.В.Нечаев, М.Л.Чернавина, В.И.Березин</i>	148
ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ <i>М.К.Березин, Г.Н.Тен, К.В.Березин, Д.А.Забалуев, В.В.Нечаев, М.Л.Чернавина, В.И.Березин</i>	151
МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДИМЕРОВ УРАЦИЛ-ЦИТОЗИН <i>П.М. Элькин, Н.А.Равчеева, О.В. Пулин, А.М.Лихтер, Д.Д. Кочергина</i>	155
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦИТОЗИНА <i>П.М.Элькин, Д.Д.Кочергина, О.В.Пулин, А.Р.Гайсина</i>	158
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ УРАЦИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ <i>П.М.Элькин, А.А.Попов, В.Ф.Пулин, В.М.Карташов, О.Н.Гречухина</i>	161
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ КОНФОРМЕРОВ ЛЮТКАЛИНА <i>И.Т.Шагаутдинова, Д.М.Нуралиева, М.Д.Элькин</i>	165
ПРИЗНАКИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕТИЛУРАЦИЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ <i>Н.А.Равчеева, В.В.Смирнов, М.Д.Элькин, И.В.Березин</i>	170
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОРИНА <i>И.Т.Шагаутдинова, М.Д.Элькин, А.М.Лихтер, В.И.Березин</i>	174
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Е.А.Эрман, Г.П.Стефанова, В.Ф.Пулин, И.А.Крутова, В.И.Коломин</i>	178
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ. ГИДРОКСИТАУТОМЕРЫ УРАЦИЛА <i>А.Р.Гайсина, Е.А.Джалмухамбетова, О.М.Алыкова, В.Ф.Пулин, М.А.Эрман</i>	183
<b>МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ОПТИКИ И СМЕЖНЫХ ПРЕДМЕТОВ.....</b>	187
ОГРАНИЧЕННОСТЬ ПОНЯТИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В МЕТАМАТЕРИАЛАХ <i>В.И.Цой</i>	187
ЧТОБЫ УВИДЕТЬ РАДУГУ НУЖНО ПЕРЕЖИТЬ ДОЖДЬ... <i>Ю. В.Усольцева</i>	194
ПРОСТАЯ ВЕЛИКАЯ МЫСЛЬ <i>М.А.Старшов, С.В.Чурочкина</i>	195
TERMS IN DICTIONARIES <i>Arina O. Shelyugina</i>	196
TERMINOLOGY PROCESSING: CONCEPTUAL APPROACH <i>Svetlana V. Eremina, Alexander B. Pravdin</i>	199

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В этом году в рамках 1-го Международного симпозиума по оптике и биофотонике «Saratov Fall Meeting 2013» были организованы 9 специализированных конференций и XVII Международная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике. В Школу вошли: краткий курс SPIE члена Национального Исследовательского Совета Италии, профессора Университета Флоренции (Италия) Роберто Пини, посвященный лазерному свариванию биотканей «Laser Tissue Bonding: Principles and Applications» и краткий курс OSA профессора Технического Университета Дании (Дания) Петера Андерсена, посвященный оценке оптических свойств биотканей с помощью оптической когерентной томографии «Optical Coherence Tomography: Tissue Optical Properties Quantification». Курсы прослушали более 50 участников Школы и Симпозиума. Чтение курсов сопровождалось предварительно изданными краткими учебными пособиями в виде слайдов по курсу лекций. Для молодых учёных была также организована 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.»), лекция проф. П. Андерсена «Публикация статьи: Полезные советы» и образовательные лектории.

Участникам Школы была предоставлена возможность прослушать пленарные лекции профессора Университетской Клиники Цюриха (Швейцария) Мартина Вольфа; профессора Университета Иллинойса в Урбана-Шампейн (США) Мунира Найфе; профессора Московского государственного университета (Россия) Александра Шкуринова; профессора Саратовского государственного университета (Россия) Николая Хлебцова; профессора Университета Флоренции (Италия) Роберто Пини; профессора Технического Университета Дании (Дания) Петера Андерсена; профессора Университета Оулу (Финляндия) Сергея Вайнштейна; доцента Университета Хьюстона (США) Кирилла Ларина и доцента Университета Отаго (Н. Зеландия) Игоря Меглинского, прочитанные в рамках Симпозиума, а также пленарные интернет-лекции проф. Кишена Долакиа (Университет Св. Андрея, Великобритания) и проф. Ильи Файна (Elfi Tech Ltd., Science Park, Израиль).

Всего на Симпозиуме и Школе было представлено 2 кратких курса, 11 пленарных лекций, из которых 2 были представлены через Интернет, 14 приглашенных лекций (из них 11 приглашенных Интернет-лекций), 2 образовательные лекции, 121 устный доклад, 128 стендовых и 33 Интернет-доклада. На сайте SFM в 2013 году побывало 439 зарегистрированных пользователей из более чем 60 стран. Всего на сайте SFM зарегистрировано 1462 человека, из них 246 новых участников зарегистрировались в этом году. Общее число зарегистрированных докладов составило 308 от 210 участников из более, чем 30 стран, среди которых: РФ, США, Великобритания, Германия, Бельгия, Швейцария, Италия, Португалия, Дания, Финляндия, Украина, Белоруссия, Эстония, Молдавия, Польша, Болгария, Узбекистан, Казахстан, Иран, Израиль, ЮАР, Китай, Новая Зеландия и др. Российская часть авторов докладов была представлена учеными из Московского государственного университета, Международного лазерного центра, Института общей физики РАН, Института космических исследований РАН (Москва), С.-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, С.-Петербургского государственного политехнического университета, С.-Петербургского государственного медицинского университета, Объединенного Института Ядерных Исследований (Дубна), Московского института электронной техники (Зеленоград), Самарского национального исследовательского аэрокосмического университета, Самарского государственного университета, Института систем обработки изображений РАН (Самара), Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Нижегородского национального исследовательского университета, Тольяттинского государственного университета, Тамбовского государственного университета, Ульяновского государственного университета, Волгоградского государственного университета, Астраханского государственного университета, Южного федерального университета (Ростов-на-Дону), Оренбургского государственного университета, Российского федерального ядерного центра - Всероссийского научно-исследовательского института технической физики, (Снежинск,

Челябинской обл.), Чувашского государственного университета (Чебоксары), Института физики полупроводников СО РАН (Новосибирск), Саратовского национального исследовательского университета, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, Саратовского государственного аграрного университета, Саратовского научно-исследовательского института сельской гигиены, Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), Института точной механики и управления РАН (Саратов) и других вузов и научных центров страны. Характерным для симпозиума, было заметное число докладов, подготовленных совместно учеными России и зарубежных стран (США, Португалии, Финляндии, Украины, Белоруссии, Польши, Китая и др.).

Несмотря на бурное развитие информационных технологий, число устных и стендовых докладов растет, так как основной целью мероприятия является не столько сообщение о полученных результатах (публикация), сколько обсуждение этих результатов с авторитетными специалистами как из России, так и из-за рубежа. Именно такую возможность предоставили Симпозиум и Школа молодым ученым и студентам, поскольку большая часть устных докладов от имени своих научных групп была сделана именно молодыми учеными, представляющими к защите кандидатские диссертации и нуждающимся в практике устных выступлений. Стендовые секции конференций и семинаров также представляли, в основном, молодые учёные.

На конференции «Оптические технологии в биофизике и медицине XV» было сделано 3 приглашённых лекции, 19 устных докладов и 49 стендовых докладов. Приглашенные лекции по современным проблемам биофотоники, прозвучавшие на конференции, касались проблем флуоресцентной спектроскопии злокачественных новообразований желудочно-кишечного тракта, возможностей использования плазмонных наночастиц в качестве биомаркеров опухолевых клеток и оптической оценке микрореологии крови при сахарном диабете. Обсуждался широкий спектр вопросов, касающихся оптических методов диагностики и лазерного воздействия на биоткани. В стендовой секции приняли участие представители ВУЗов, НИИ, клиник и компаний Великобритании, Дании, Финляндии, Польши, Болгарии, Белоруссии, Молдавии, Китая и России.

На конференции «Лазерная физика и фотоника XV» было сделано 14 устных докладов, 27 стендовых докладов и 4 Интернет-доклада. Как и ранее подавляющее большинство стендовых докладов было представлено молодыми учеными и студентами. Почти половина устных докладов о работах, выполненных в соавторстве со старшими коллегами, также была сделана молодыми учеными – кандидатами наук и аспирантами, претендующими на эту ученую степень. Тематика докладов охватывала широкий круг проблем современной лазерной физики и фотоники, большой процент занимали междисциплинарные исследования. Наряду с этим были представлены новые и практически важные результаты, полученные в более сложившихся и традиционных для данного семинара областях, таких как голография и интерферометрия, микроструктурные и фотонно-кристаллические волноводы, нестационарная нелинейная оптика и фотонное эхо и другие.

В докладах стендовой секции, представленных преимущественно молодыми учеными и студентами, как и в прошлые годы, были освещены вопросы лазерных технологий, когерентной оптической диагностики материалов и биологических сред, волоконной оптики и микроструктурных оптических волокон и фотонных кристаллов, взаимодействия атомных и молекулярных систем с лазерным излучением и другие.

На конференции «Спектроскопия и молекулярное моделирование XIV» было представлено 28 докладов: устных – 8, стендовых – 20. Основная направленность докладов – определение структуры, механических и электрооптических параметров молекулярных систем и интерпретация на основе построения их структурно-динамических моделей спектров веществ в основном и возбуждённом электронных состояниях.

На 9-ой конференции «Нанобиофотоника» в 2013 было представлено 8 устных докладов, 3 постера, и 4 Интернет-сообщения. Конференция была организована усилиями сотрудников Лаборатории нанобиотехнологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (ИБФРМ РАН) в кооперации с сотрудниками кафедры оптики и биофотоники СГУ.

На конференции «Microscopy and Low-Coherence Methods in Biomedical and Non-Biomedical Applications VI» было представлено 12 докладов: устных – 5, стендовых – 6 и 1 доклад в интернет-сессии.

В этом году в рамках Симпозиума была проведена 6-я конференция «Интернет Биофотоника». На этой конференции было представлено 26 интернет-докладов, из них 10 приглашенных интернет-лекций и 14 интернет-докладов. Участники из Великобритании, Израиля, Российской Федерации, Португалии, США, Новой Зеландии, Эстонии, Германии, и Финляндии 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. Среди лекторов и докладчиков были известные специалисты в области биомедицинской оптики и рассеяния света, спектроскопии, компьютерного моделирования, нанотехнологий, манипуляций с наночастицами и др. Темы докладов касались различных областей биофотоники и оптики биотканей, включая импульсную оксиметрию, флуоресцентную томографию, отражательную спектроскопию, акустооптику, детектирование каротиноидов в коже, определение оптических параметров биологических тканей, управление оптическими характеристиками биотканей, оптическую диффузионную томографию, исследование фототермических эффектов в опухолях при введении золотых наночастиц. Использование специально разработанного программного обеспечения позволило провести on-line дискуссию по большинству представленных докладов. Год от года важность этой части конференции возрастает, благодаря удобству такого способа обмена научной информацией.

На семинаре «Нелинейная динамика и вычислительная биофизика IV» рассматривался широкий круг вопросов, традиционно относящихся к этой междисциплинарной области науки. На конференции «Низкоразмерные структуры III» было представлено 23 доклада, из них устных – 7, постерных – 12 и интернет докладов - 4. Конференция также характеризовалась 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 наноэлектроники, биомедицины, развития приложения программного обеспечения для моделирования структур и физико-химических свойств нанокластеров, а также представлены проблемы создания различных нанообъектов и упорядоченных структур. Интернет доклады были посвящены изменению морфологических показателей костного мозга и периферической крови при внутривенном введении золотых наностержней; оценке перекисидации активности липидов при введении золотых наностержней крысам с имитацией диабета; морфологическим изменениям в органах и тканях лабораторных крыс, имеющих рак печени; обратимости морфологических изменений в брыжеечных лимфатических узлах после перорального введения наночастиц золота.

Заседание нового специального научного семинара «Преимущества и недостатки флуоресцентных методов в медицинских приложениях» проходило на базе СГМУ им. В.И. Разумовского. В семинаре по актуальным вопросам использования флуоресценции в медицине выступили ученые из Саратова, Санкт-Петербурга и Болгарии. Практическая часть работы форума в этот день была представлена мастер-классом «Современные методы профессионального отбеливания зубов» канд. мед. наук, доц. кафедры терапевтической стоматологии СПбГМУ им. И.П. Павлова, президента Общества по изучению цвета в стоматологии А.В. Акуловича. В мероприятии приняли участие 55 студентов, аспирантов, врачей, клинических ординаторов, магистрантов и бакалавров.

Семинар-лекторий Школы SFM-2013 «Современная оптика X» был организован для студентов-физиков бакалавриата, специалитета и магистратуры, аспирантов и молодых ученых, специализирующихся в области оптической физики и ее приложений в биомедицине и высоких технологиях.

Семинар «Английский язык как средство коммуникации в научном сообществе XII» был также проведен в рамках Школы SFM-2013. Работа семинара прошла в форме сессии устных

докладов. В работе семинара приняло участие 45 – 50 человек, в том числе участники, зарегистрировавшиеся на других семинарах и конференциях.

В ходе семинара «Менеджмент коммерциализации высоких технологий и региональные инновационные системы X» были заслушаны 3 доклада, посвященных использованию лазерных технологий для модернизации производственного оборудования, вопросу формирования добавочной стоимости на продукцию в высокотехнологичных секторах производства, а также способности российской экономики к экспорту высокотехнологичной продукции. Вторая часть семинара включала специальную сессию студенческих докладов по оптике, лазерной физике и биофотонике, являющуюся отборочным этапом конкурса «УМНИК». Было заслушано 14 докладов студентов и аспирантов СГУ им. Чернышевского, СГМУ, СГТУ и ИБФРМ РАН (г. Саратов). Доклады вызвали активную дискуссию. Все доклады были рекомендованы для участия в финальном этапе конкурса, который прошел в ноябре 2013 в Саратове на базе СГУ.

Актуальность направлений работы семинара «История, методология и философия оптического образования VI» её инициаторы связывают в первую очередь с более активным привлечением студентов к научно-исследовательской работе в междисциплинарной области биомедицинской оптики, в повышении их креативности, в обмене опытом преподавания оптики на естественно научных факультетах. В программе работы секции было заявлено 8 устных выступлений, из которых 3 лекции и 5 докладов молодых ученых и аспирантов, 2 стендовых доклада, и работа круглого стола. Каждый из докладов был отмечен бурной дискуссией и множеством замечаний и предложений по дальнейшему развитию научных работ докладчиков. Традиционно, после завершения пленарных чтений, был проведен круглый стол, посвященный проблемам современной оптики и педагогическим вопросам обучения современной оптике. Работа круглого стола продолжалась в течение трех часов и вызвала большой интерес слушателей. На заседании секции присутствовало не менее 22 человек, включая 6 студентов и 4 аспирантов факультетов физики и философии.

Семинар “Телемедицина: возможности, приложения, перспективы VIII” в очередной раз прошел при официальной информационной поддержке International Society for Telemedicine and eHealth (ISfTeH). 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, видео-конференции. На семинаре были представлены 8 устных и 2 интернет доклада.

Официальными языками конференций и семинаров были русский и английский. По окончании школы студентам, аспирантам и молодым ученым, прослушавшим курсы лекций и подготовившим доклады на семинарах школы, выдавались соответствующие сертификаты. Учитывая важность, перспективность и методическую ценность научной тематики Симпозиума и Школы, а также быстрый рост молодых кадров и необходимость их интегрирования в международную науку, решено провести очередной Симпозиум и Школу в 2014 году.

Председатель 1-го Международного симпозиума и  
17-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,  
профессор, доктор физико-математических наук

*В. В. Тучин*

Секретарь 1-го Международного симпозиума и  
17-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,  
доцент, кандидат физико-математических наук

*Э. А. Генина*

Редактор сборника материалов 1-го Международного симпозиума и  
17-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,  
доцент, доктор физико-математических наук

*Г. В. Симоненко*

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

### ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ КОМПРЕССИИ НА СОСТОЯНИЕ ОКСИГЕНАЦИИ ГЕМОГЛОБИНА КРОВИ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА *IN VIVO*

*О.А. Зюрюкина, И.А. Нахаева, Мохаммед Р. Мохаммед, Ю.П. Синичкин  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

Выявлено влияние механической компрессии на оптические свойства кожного покрова человека

#### Введение

Одним из важнейших параметров, определяющих жизнедеятельность биологических тканей, является степень насыщения крови кислородом, переносчиком которого является содержащийся в эритроцитах крови гемоглобин. В настоящее время разработан ряд спектральных методов, позволяющих определять степень оксигенации гемоглобина в кровеносной сосудистой системе человека. Мониторинг степени оксигенации гемоглобина артериальной крови, показывающий, какое количество кислорода поступает в организм, осуществляется с помощью метода пульс-оксиметрии [1-4]. Не менее важной является информация о насыщении кислородом венозной крови, так как она отражает баланс между доставкой и потреблением кислорода в биотканях. Мониторинг оксигенации венозной крови тканей головного мозга возможен с помощью метода церебральной оксиметрии [5]. Методы пульс-оксиметрии или церебральной оксиметрии, основанные на абсорбционной спектроскопии в красной и ближней инфракрасной областях спектра, используются для измерений насыщения кислородом чисто артериальной или чисто венозной крови.

Несомненный интерес представляет состояние насыщения кислородом гемоглобина в микроциркуляторном русле биотканей, так как такие измерения затрагивают как артериальную, так и венозную капиллярные сети, которые, в свою очередь, определяют кислородный статус биоткани, в которой располагаются капиллярные кровеносные сосуды. Методы определения тканевой насыщенности кислородом в большинстве своем также основаны на абсорбционной спектроскопии в ИК диапазоне [6-7,8]. Мониторинг кровенаполненности капиллярных сетей и степени оксигенации крови в сосудистых сплетениях биоткани, в частности, кожной ткани, возможен также с использованием метода отражательной спектроскопии в видимом диапазоне спектра в области длин волн 500-600 нм, где отчетливо проявляются полосы поглощения двух форм гемоглобина [9, 10].

Состояние капиллярных систем зависит от внешних условий, в частности, от температуры окружающей среды или внешней механической компрессии. В настоящее время внешняя механическая компрессия является одним из методов управления оптическими свойствами биоткани и широко используется в биомедицинской практике [11-15]. В связи с этим представляет интерес исследование динамики изменения кислородного статуса биоткани в процессе наложения и снятия внешней компрессии. В работе представлены результаты таких исследований, проведенных для кожной ткани в условиях *in vivo*.

1. Метод определения количества крови и степени оксигенации гемоглобина крови в кожной ткани по спектрам диффузного отражения кожи в видимом диапазоне спектра

Количественная оценка содержания хромофоров в кожной ткани возможна по спектрам ее «кажущейся» оптической плотности  $OD(\lambda)$ , которая связана со спектром диффузного отражения кожи  $R(\lambda)$  простым соотношением  $OD(\lambda) = -\log(R(\lambda))$ , путем введения индексов пигментации [8]. В частности, количественное содержание крови (гемоглобина) в кожной ткани *in vivo* можно оценить введением индекса эритемы, который определяется путем сравнения величин оптической плотности кожи в спектральной области, где имеются характерные полосы поглощения гемоглобина. Наиболее широко используется метод определения индекса эритемы как величины,

пропорциональной площади под кривой спектральной зависимости  $OD(\lambda)$  в области 510-610 нм [8,9]. С учетом «подставки», которая в спектре  $OD(\lambda)$  кожи определяется поглощением меланина, а также рассеивающими свойствами кожной ткани, индекс эритемы  $E$  может быть определен следующим образом:

$$E = 100[OD_{560} + 1.5(OD_{545} + OD_{575}) - 2.0(OD_{510} + OD_{610})] \quad (1)$$

где индексы определяют длины волн в нм.

Альтернативное приближение, широко используемое в трансмиссионной оксиметрии, основано на сравнении величины  $OD$  в изобестических точках, то есть на таких длинах волн, где поглощение гемоглобина не зависит от состояния его оксигенации. В спектральной области 500-600 нм есть пять таких изобестических точек: 502, 529, 545, 570 и 584 нм (рис. 1). Если предположить, что рассеяние света влияет на значения  $OD$  в этих точках одинаково, то разности в значениях  $OD$  между двумя изобестическими точками будут пропорциональны содержанию гемоглобина в образце и не зависят от состояния оксигенации. Таким образом, используя разности в  $OD$  между двумя изобестическими точками, может быть определен индекс гемоглобина следующим образом [9,10]:

$$H = \frac{OD_{545} - OD_{529}}{16} - \frac{OD_{570} - OD_{584}}{25}, \quad (2)$$

Степень оксигенации гемоглобина крови в биотканях определяется концентрациями деоксигемоглобина,  $C_{deoxy}$ , и оксигемоглобина,  $C_{oxy}$ :

$$Y = \frac{C_{oxy}}{C_{oxy} + C_{deoxy}}. \quad (3)$$

В видимом диапазоне спектра спектры поглощения двух форм гемоглобина имеют определенные различия (рис. 1). По мере уменьшения концентрации оксигемоглобина спектр поглощения модифицируется таким образом, что двойной пик поглощения плавно переходит в один пик, поэтому состояние оксигенации может быть определено путем измерения градиента поглощения между соседними пиками поглощения двух форм гемоглобина.

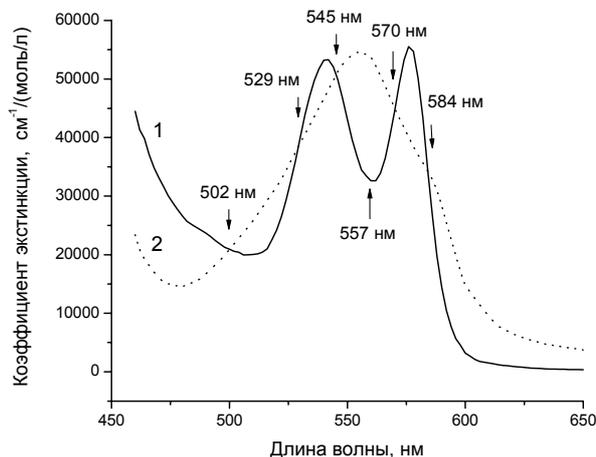


Рис. 1. Спектры экстинкции оксигемоглобина (1) и деоксигемоглобина (2)

Метод определения степени насыщения крови кислородом, в основе которого лежат разности в поглощении двух форм гемоглобина, должен быть независимым от общего содержания крови (индексов эритемы или гемоглобина). В связи с этим степень оксигенации гемоглобина крови может быть рассчитана согласно следующему выражению [9,10]:

$$Y = \alpha \left( \left( \frac{OD_{\text{ЭТО}} - OD_{\text{ЭСТ}}}{13} - \frac{OD_{\text{ЭСТ}} - OD_{\text{ЭФЭ}}}{12} \right) \frac{1}{H} + \beta \right), \quad (4)$$

где коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  могут быть найдены из следующих соображений.

100% степень оксигенации имеет место в случае, когда отсутствует фракция деоксигемоглобина, то есть вместо величин OD в выражении (4) необходимо подставить коэффициенты поглощения оксигемоглобина на соответствующих длинах волн. Тогда

$$Y = \alpha \left( \left( \left( \frac{\mu_{\text{ЭТО}}^{\text{окх}} - \mu_{\text{ЭСТ}}^{\text{окх}}}{13} - \frac{\mu_{\text{ЭСТ}}^{\text{окх}} - \mu_{\text{ЭФЭ}}^{\text{окх}}}{12} \right) \frac{1}{H} + \beta \right) \right) = 100\%, \quad (5)$$

Аналогично, в случае, когда отсутствует оксигемоглобин (степень оксигенации равна 0%), имеем

$$Y = \alpha \left( \left( \left( \frac{\mu_{\text{ЭТО}}^{\text{деохх}} - \mu_{\text{ЭСТ}}^{\text{деохх}}}{13} - \frac{\mu_{\text{ЭСТ}}^{\text{деохх}} - \mu_{\text{ЭФЭ}}^{\text{деохх}}}{12} \right) \frac{1}{H} + \beta \right) \right) = 0\% \quad (6)$$

В выражениях (5) и (6)  $\mu$  – коэффициенты поглощения окси- и деоксигемоглобина на соответствующих длинах волн, взятые из [16].

В результате решения уравнений (5) и (6) можно получить значения поправочных коэффициентов:  $\alpha = 31$ ,  $\beta = 1$ .

## 2. Экспериментальное исследование влияния внешней механической компрессии на содержание крови в кожной ткани и степень оксигенации содержащегося в ней гемоглобина

### 2.1. Схема эксперимента

Целью экспериментальных исследований являлось исследование влияния внешней механической компрессии на оптические свойства кожной ткани. Экспериментальная установка включала в себя оптическую часть, состоящую из волоконно-оптического датчика, осветительного устройства HL-2000 (Ocean Optics, США) и волоконно-оптического спектрометра USB4000 (Ocean Optics, США), и персонального компьютера и обеспечивала регистрацию спектров диффузно отраженного кожей света в диапазоне от 400 до 1000 нм. Конструкция датчика, состоящая из полукольца радиусом 40 мм с закрепленными в нем двумя волоконно-оптическими световодами (диаметр сердцевины 400 мкм, числовая апертура 0.2) для подвода излучения к поверхности кожи и сбора отраженного ей света, позволяла использовать датчик при регистрации спектров диффузного отражения кожи в условиях ее внешней механической компрессии. В данном случае между полукольцом волоконно-оптического датчика и поверхностью кожи помещалось тонкое кварцевое стекло диаметром 30 мм, на которое оказывалось давление  $p$  в диапазоне от 0 до  $1,4 \times 10^5$  Па (рис. 2).

Объектом исследования являлась кожная ткань внутренней стороны предплечья.

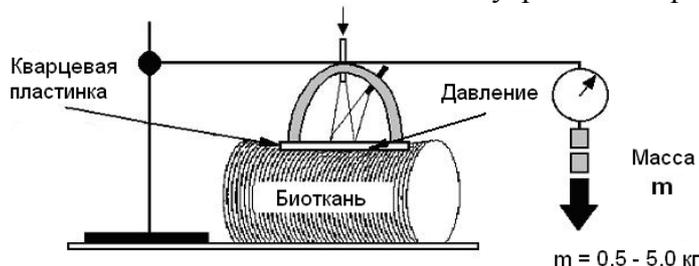


Рис. 2. Схема устройства для регистрации спектров диффузного отражения кожи в условиях ее внешней механической компрессии

### 2.2. Результаты эксперимента

На рисунках 3 и 4 приведена динамика изменения спектров диффузного отражения кожи после наложения внешнего давления  $p = 13.9$  кПа (рис. 3а) и  $p = 110$  кПа (рис. 4а) и после его снятия (рис. 3б и рис. 4б).

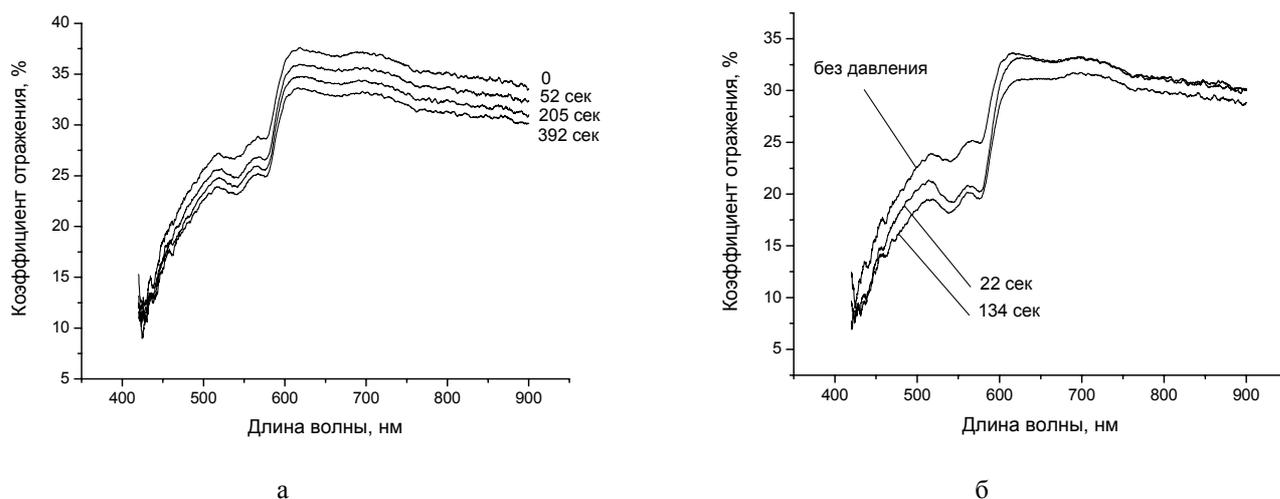


Рис. 3. Временные изменения в спектрах отражения кожи предплечья человека *in vivo* при наложенной внешней механической компрессии (а) и после ее снятия (б).  $p = 13.9$  кПа

Видно, что при наложении внешней компрессии величиной  $p = 13.9$  кПа происходит уменьшение коэффициента отражения кожи во всей спектральной области (рис. 3а). Этот процесс происходит приблизительно в течение 4 минут. После снятия внешней компрессии происходит резкое уменьшение коэффициента отражения в области спектра 500-600 нм (рис. 3б). В дальнейшем в течение 30 минут спектр восстанавливается в первоначальный вид.

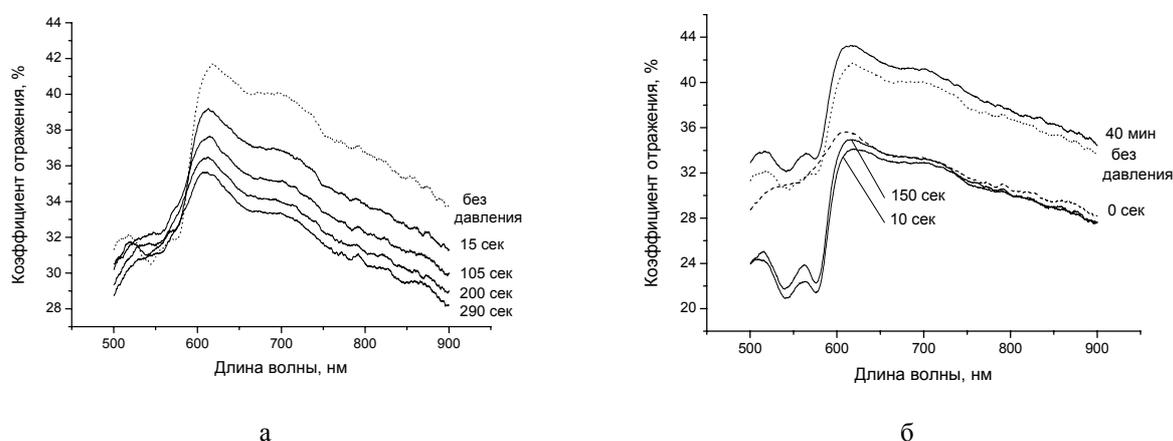


Рис. 4. Временные изменения в спектрах отражения кожи предплечья человека *in vivo* при наложенной внешней механической компрессии (а) и после ее снятия (б).  $p = 110$  кПа

При наложении внешнего давления величиной  $p = 110$  кПа помимо уменьшения коэффициента отражения во всей спектральной области происходит уменьшение величины провала в области спектра 500-600 нм, который практически исчезает через 5 минут после наложения компрессии (рис. 4а).

После снятия внешней компрессии в течение нескольких секунд происходит резкое уменьшение коэффициента отражения кожи во всем спектральном диапазоне, при этом в области 500-600 нм вновь образуется провал (рис. 4б). Восстановление спектра отражение в первоначальное состояние происходит в течение времени около 50 минут.

Такое поведение спектра диффузного отражения кожи обусловлено изменением рассеивающих и поглощающих свойств биоткани в условиях внешней механической компрессии. Основными хромофорами кожной ткани, определяющими спектр диффузного отражения кожи в видимом диапазоне спектра, являются пигмент меланин и гемоглобин [8]. Очевидно, что при наложении компрессии содержание меланина в коже не меняется, в то время как содержание

крови в кожной ткани может существенно меняться, особенно при наложении на кожу больших давлений (порядка 100 кПа). Об этом свидетельствует поведение провала в спектре отражения кожи в спектральной области 500-600 нм, обусловленного поглощением гемоглобина.

Параметром, которым можно количественно оценить содержание гемоглобина в кожной ткани, является индекс эритемы, который пропорционален площади над кривой оптической плотности кожи в данном диапазоне спектра, а форма спектра в этой области дает возможность оценить степень оксигенации гемоглобина.

На рисунке 5 приведена динамика изменения индекса эритемы кожи при наложении внешней компрессии разной величины и после ее снятия. Видно, что в случае наложения внешней компрессии индекс эритемы уменьшается, что свидетельствует об уменьшении содержания крови в кожной ткани. Вытеснение крови из объема кожной ткани, подверженного давлению, происходит в течение нескольких минут, при этом в зависимости от величины компрессии вытесняется разное количество крови: при давлении  $p = 13.9$  кПа индекс эритемы уменьшается от 34 до 25, то есть содержание крови уменьшается приблизительно на 26 %, в то время как при давлении  $p = 110$  кПа кровь вытесняется полностью.

После снятия внешней компрессии происходит резкое увеличение содержания крови в объеме кожной ткани, которая подвергалась компрессии. В течение нескольких секунд индекс эритемы достигал величины, значительно превышающей индекс эритемы нормальной кожи: в случае наложения давления  $p = 13.9$  кПа индекс возрос до 50 (первоначальное значение  $E = 34$ ), а при давлении  $p = 110$  кПа до 60 (первоначальное значение  $E = 30$ ). Восстановление кожной ткани в первоначальное состояние происходило в течение 20-50 минут в зависимости от величины компрессии.

Определенный интерес представляет поведение степени оксигенации гемоглобина крови, содержащейся в объеме кожной ткани, подвергаемой механической компрессии. На рисунке 6 приведена динамика изменения степени оксигенации в условиях механической компрессии и после ее снятия. После наложения компрессии уменьшение содержания крови сопровождалось уменьшением степени оксигенации содержащегося в ней гемоглобина. Снятие компрессии приводило к резкому увеличению (в 2.7 раз) степени оксигенации.

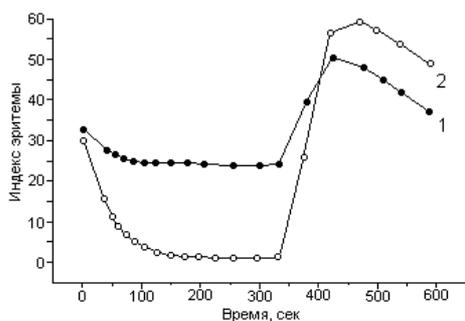


Рис. 5. Динамика индекса эритемы в условиях внешней механической компрессии (интервал времени 0-330 сек) и при ее снятии (интервал времени свыше 330 сек). 1 -  $p = 13.9$  кПа, 2 -  $p = 110$  кПа

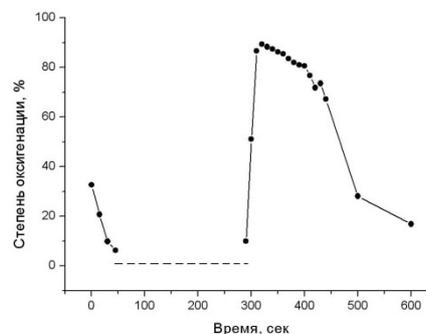


Рис. 6. Динамика степени оксигенации гемоглобина крови кожной ткани в условиях внешней механической компрессии (интервал времени 0-290 сек) и при ее снятии (интервал времени свыше 290 сек). Пунктирная линия показывает временной диапазон, когда кровь в кожной ткани отсутствует.  
 $p = 110$  кПа

Нужно отметить, что в спектрах диффузного отражения кожи проявляется в основном кровь, находящаяся в поверхностном сосудистом сплетении, и степень оксигенации гемоглобина является параметром, зависящим от соотношения артериальной и венозной крови в зондируемом объеме кожной ткани. Если в нормальном состоянии степень оксигенации составляла величину порядка 32%, то возможной причиной увеличения степени оксигенации после снятия компрессии может быть резкий вброс артериальной крови в объем кожной ткани, который подвергался сдавливанию.

### 3. Влияние поглощающих и рассеивающих свойств кожной ткани на ее спектры диффузного отражения (модельные расчеты)

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов был проведен расчет спектров диффузного отражения кожной ткани при разном содержании в ней гемоглобина и разных рассеивающих свойствах кожной ткани. Расчет проводился для упрощенной модели кожной ткани, согласно которой кожная ткань представлялась в виде полубесконечной рассеивающей среды с поглощением. Характеристиками распространения света в такой среде, как известно, являются спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\mu_a(\lambda)$ , коэффициента рассеяния  $\mu_s(\lambda)$  и фактора анизотропии рассеяния  $g(\lambda)$  или транспортного коэффициента рассеяния  $\mu'_s(\lambda) = \mu_s(\lambda)(1 - g(\lambda))$ .

В диффузионном приближении теории переноса излучения выражение для спектральной зависимости коэффициента диффузного отражения света такой средой имеет вид [17]:

$$R = \frac{a'}{2} \left( 1 + \exp \left( -\frac{4}{3} A \sqrt{3(1-a')} \right) \right) \frac{1}{1 + \sqrt{3(1-a')}}}, \quad (7)$$

где  $a' = \frac{\mu'_s}{\mu_a + \mu_s}$ , коэффициент  $A$  введен для учета Френелевского отражения на границе раздела воздух/среда [17]; для кожной ткани величина  $A$  равна 2,79.

Величина  $a'$  имеет спектральную зависимость, которую можно определить следующим образом.

Спектр поглощения кожи  $\mu_a(\lambda)$  в видимом диапазоне спектра определяется тремя основными хромофорами (оксигемоглобином, деоксигемоглобином и меланином) со своими относительными вкладами:

$$\mu_a(\lambda) = C_1(C_{oxy}\mu_{oxy}(\lambda) + C_{deoxy}\mu_{deoxy}(\lambda)) + C_2\mu_{mel}(\lambda), \quad (8)$$

где  $\mu_{oxy}(\lambda)$ ,  $\mu_{deoxy}(\lambda)$ ,  $\mu_{mel}(\lambda)$  - спектральные зависимости коэффициентов поглощения оксигенированной и деоксигенированной форм гемоглобина и меланина, соответственно;  $C_{oxy}$ ,  $C_{deoxy}$  определяют степень оксигенации гемоглобина ( $Y = C_{oxy} / (C_{oxy} + C_{deoxy})$ );  $C_1$  и  $C_2$  определяют относительные вклады поглощающих компонентов в спектр  $\mu_a(\lambda)$ .

При расчете  $R(\lambda)$  спектры поглощения окси- и деоксигенированного гемоглобина (в  $\text{см}^{-1}$ ) были взяты в виде следующего выражения [16]:

$$\mu_a^{oxy,deoxy}(\lambda) = \frac{2.303 \times 150 \times \varepsilon_{oxy,deoxy}(\lambda)}{66500}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon_{oxy,deoxy}(\lambda)$  - спектры молярных коэффициентов экстинкции для двух форм гемоглобина.

В качестве эпидермального меланина был взят пигмент эумеланин, спектр экстинкции которого можно аппроксимировать следующей формулой [16]:

$$\mu_{mel}(\lambda) = 544.936 \times \exp \left( -\frac{\lambda}{106.207} \right). \quad (10)$$

Спектральную зависимость коэффициента рассеяния можно представить как суперпозицию рассеяния Релея и рассеяния Ми [18]:

$$\mu'_s(\lambda) = 0.55 \times 10^{12} \times \lambda^{-4} + 36.85 \times \lambda^{-0.22}. \quad (11)$$

Рассчитанные по формуле (7) спектры диффузного отражения кожи  $R(\lambda)$  сравнивались с полученными экспериментальным путем, в результате были определены значения коэффициентов  $C_1 = 0.003$  и  $C_2 = 0.15$  и, как следствие, оптические параметры кожной ткани, при которых рассчитанный и измеренный спектры диффузного отражения кожи максимально совпадали. Определенные значения оптических параметров кожи хорошо согласуются с литературными данными [18,19].

Результаты расчета приведены на рисунках 7 - 8. Видно, что уменьшение содержания гемоглобина приводит к увеличению коэффициента отражения в области 500-600 нм (рис. 7), а уменьшение рассеяния кожи приводит к уменьшению коэффициента отражения практически во всей спектральной области (рис. 8), что и наблюдалось в экспериментах с кожей в условиях внешней компрессии.

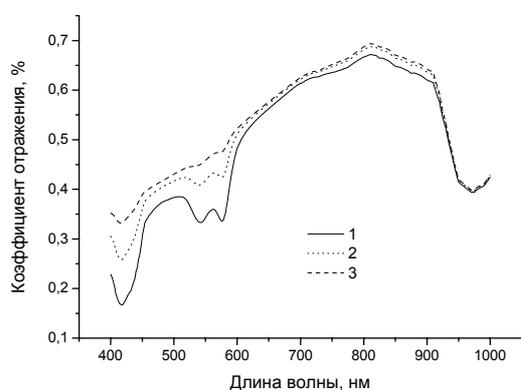


Рис. 7. Влияние поглощения гемоглобина на спектр диффузного отражения кожи человека. Расчет: 1 – норма, 2 – поглощение уменьшено в 3 раза, 3 – поглощение уменьшено в 10 раз.

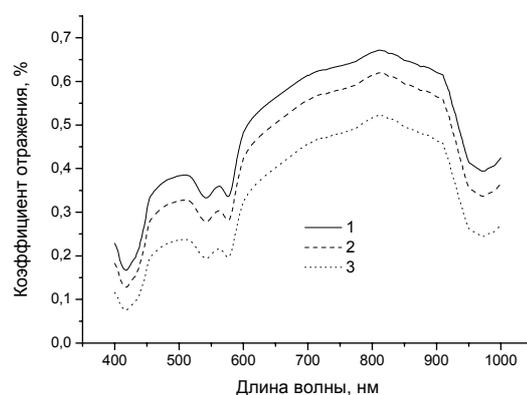


Рис. 8. Влияние рассеяния на спектр диффузного отражения кожи человека. Расчет: 1 – норма, 2 – рассеяние уменьшено в 1.5 раза, 3 – рассеяние уменьшено в 2 раза.

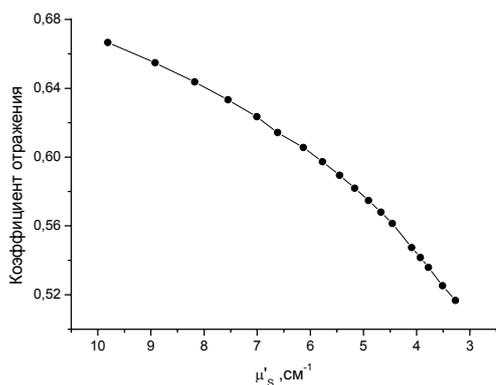


Рис. 9. Зависимость коэффициента отражения кожной ткани от величины транспортного коэффициента рассеяния

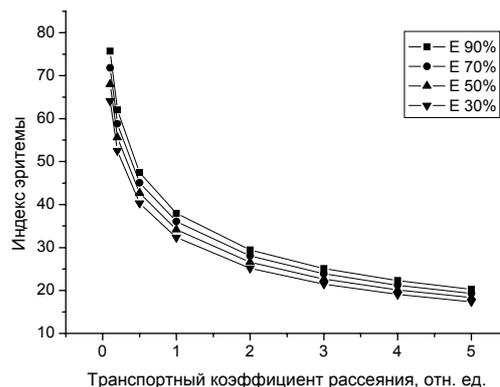


Рис. 10. Влияние рассеивающих свойств кожной ткани на индекс эритемы кожи с кровью разной степени оксигенации

Из рисунка 4 видно, что в результате внешней компрессии коэффициент отражения на длине волны 800 нм уменьшается на величину порядка 15%. Проведенный с помощью соотношения (7) расчет влияния транспортного коэффициента рассеяния  $\mu_s^t$  на величину коэффициента отражения кожной ткани показал, что для такого изменения коэффициента отражения необходимо уменьшение величины  $\mu_s^t$  в 2,1 раз (см. рис. 9). Расчет проведен для

коэффициента отражения на длине волны 800 нм, при этом в качестве исходных величин взяты коэффициент поглощения  $\mu_a = 0,079 \text{ см}^{-1}$  и  $\mu_s' = 9,81 \text{ см}^{-1}$  [38].

Изменение рассеивающих свойств биоткани может повлиять на количественную оценку содержания в ней крови и степень ее оксигенации. С целью выявления такого влияния был проведен расчет индексов эритемы, гемоглобина и степени оксигенации гемоглобина крови в кожной ткани по модельным спектрам отражения кожи при разных величинах транспортного коэффициента рассеяния кожной ткани. Расчет спектров проводился по формуле (7) для разных значений степени оксигенации гемоглобина.

На рисунках 10-12 приведены результаты такого расчета. Из рисунков 10-11 видно, что изменение рассеивающих свойств действительно приводит к изменению величин индексов эритемы и гемоглобина. Так, уменьшение рассеивающих свойств в 2 раза, что приводит к увеличению индексов на 20-28%. Однако на величину степени оксигенации изменение рассеивающих свойств не сказывается (рис. 12). Этот факт интересен, так дает возможность определять насыщение крови биоткани кислородом в условиях ее просветления и полученный в экспериментах результат увеличения степени оксигенации гемоглобина крови кожной ткани после снятия компрессии не связан с ее рассеивающими свойствами.

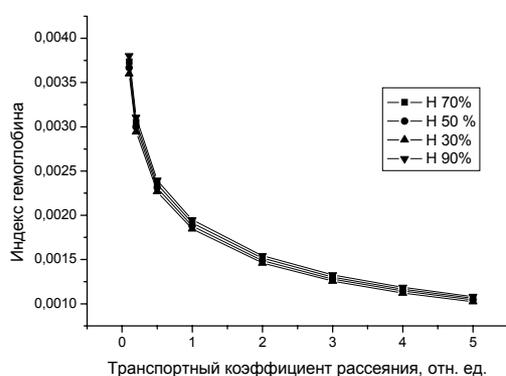


Рис. 11. Влияние рассеивающих свойств кожной ткани на индекс гемоглобина кожи с кровью разной степени оксигенации

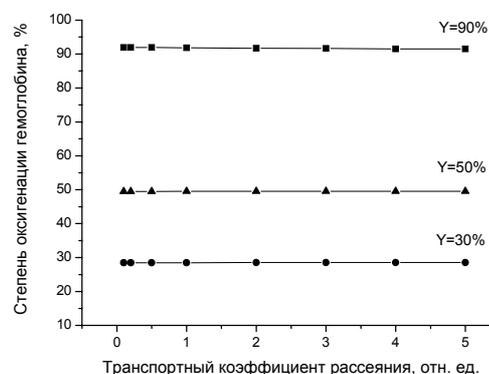


Рис. 12. Влияние рассеивающих свойств кожной ткани на степень оксигенации гемоглобина содержащейся в коже крови с разной степенью оксигенации

## Заключение

Наложение внешней нелокальной механической компрессии величиной  $10^5$  Па на кожную ткань *in vivo* приводит к уменьшению ее рассеивающих свойств и поглощения, обусловленного гемоглобином содержащейся в кожной ткани крови. Этот процесс инерционен и протекает в течение времени порядка 3-4 минут. Уменьшение содержания крови в кожной ткани сопровождается уменьшением степени оксигенации гемоглобина.

При снятии внешней механической компрессии восстановление кожной ткани происходит в течение времени порядка 40-50 минут, при этом в течение первых нескольких секунд происходит значительное увеличение содержания крови (гемоглобина) (в 2,4 раз по сравнению с нормой) в кожной ткани с более высокой степенью оксигенации (в 2,7 раз по сравнению с нормой), что может быть обусловлено резким вбросом артериальной крови в объем кожной ткани, находившейся в условиях внешней компрессии.

Работа выполнена при поддержке грантом Президента Российской Федерации «Исследование оптических свойств биологических тканей и крови, направленное на создание фундаментальных основ оптической медицинской диагностики и лазерной терапии» для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-1177.2012.2 и НИР «Разработка оптических методов и средств контроля параметров микро- и макроструктуры биологических сред» в рамках государственного задания Министерства образования и науки (2011 – 2014 годы). Регистрационный № 01201253718.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G.A. Millikan // Rev. Sci. Instr. 1942. Vol. 13. P. 434-444.
2. S. Nakajima, Y. Hirai, H. Takase, et al. // Kokyu To Junkan. 1975. Vol. 23. P. 709-713.
3. J.F. Kelleher // J. Clin. Monit. 1989. Vol. 5. P. 37-62.
4. Y. Mendelson // Clin. Chem. 1992. Vol. 38. P. 1601-1607.
5. C.W. Yoxall, A.M. Weindling // Med. & Biol. Eng. & Comput. 1997. Vol. 35. P. 331-336.
6. S. Suzuki, S. Takasaki, T. Ozaki, Y. Kobayashi // Proc. SPIE. 1999. Vol. 3597. P. 582-592.
7. R.A. De Blasi, M. Ferrary, A. Natali, et al. // J. Appl. Physiol. 1994. Vol. 76. P. 1388-1393.
8. Ю.П. Синичкин, С.Р. Утц In vivo отражательная спектроскопия кожи человека. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2001.
9. J. W. Feather, M. Haijzadeh, J. B. Dawson, et al. // Phys. Med. Biol. 1989. Vol. 34. P. 807-820.
10. M. Haijzadeh, J. W. Feather, J. B. Dawson // Phys. Med. Biol. 1990. Vol. 35. P. 1301-1315.
11. E.K. Chan, B. Sorg, D. Protsenko, et al. // IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics. 1996. Vol. 2(4). P. 943–950.
12. N.H. Shangguan, S.A. Pahl, S.L. Jacques, et al. // Proc. SPIE. 1998. Vol. 3254. P. 366–371.
13. L. Lim, B. Nichols, N. Rajaram, et al. // Journal of Biomedical Optics. 2011. Vol. 16(1). 011012-1-9.
14. П.Д. Агрба, М.Ю. Кириллин, А.И. Абелевич и др. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. № 6. С. 901–906.
15. C. Drew, T.E. Milner, C.G. Rylander // J. Biomed. Opt. 2009. Vol. 14(6). 064019.
16. S. Pahl <http://omlc.ogi.edu>.
17. J.W. Feather, M. Haijzadeh, J.B. Dawson, et al. // Phys. Med. Biol. 1989. Vol. 34. P. 807-820.
18. A.N. Bashkatov, E.A. Genina, V.I. Kochubey, et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 2543.
19. E. Salomatina, B. Jiang, J. Novak, et al. // J. Biomed. Optics. 2006. V. 11. № 6. P. 064026.

## ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ БИОПСИЯ В РЕЖИМЕ МАЛОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ВПЕРЕД: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПАТОЛОГИЙ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА

*Д.А. Зимняков<sup>1</sup>, М.В. Алонова<sup>1</sup>, Е.М. Решетникова<sup>2</sup>, Е.М. Галкина<sup>2</sup>, С.Р. Утц<sup>2</sup>,  
Дж. С. Сина<sup>3</sup>, О.В. Ангельский<sup>4</sup>, С.Б. Ермоленко<sup>4</sup>, П.В. Ивашко<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия*

<sup>2</sup>*Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Россия*

<sup>3</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

<sup>4</sup>*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, Украина*

Обсуждается подход к дифференциации морфологических особенностей эпидермиса кожи человека в норме и с различными патологиями на основе статистического анализа локальных состояний поляризации лазерного излучения, прошедшего через in-vitro образцы эпидермиса. В качестве параметров, используемых для дифференциации, рассмотрены значения эксцентриситета и азимутального угла эллипсов поляризации прошедшего через различные участки зондируемого образца линейно поляризованного лазерного излучения и коэффициента коллимированного пропускания образца. Представлены экспериментальные данные для образцов эпидермиса кожи человека в норме и с такими патологиями, как псориаз, алопеция, волчанка, демодекоз и др.

### 1. Введение

Исследование фундаментальных особенностей взаимодействия поляризованного света с биологическими тканями и разработка на данной основе новых диагностических подходов является одним из перспективных направлений в современной биомедицинской оптике [1-4]. Оценка параметров, характеризующих морфофункциональное состояние биоткани, может осуществляться с использованием анализа состояния поляризации рассеянного тканью излучения как на одной длине волны (лазерная поляриметрия), так и в определенном спектральном диапазоне (спектрально-поляризационные методы). В то же время поляризационно-зависимое детектирование зондирующего излучения с успехом применяется для расширения функциональных возможностей и повышения чувствительности других оптических методов диагностики. В качестве примеров можно привести поляризационно-чувствительную оптическую

когерентную томографию (PS-OCT, [5, 6]) и спектроскопию обратного рассеяния, применяемую для анализа морфологических особенностей поверхностных слоев эпителиальных биотканей [7-9]. В последнем случае селекция спектрально-зависимых сигналов от поверхностных слоев ткани производится в результате зондирования биоткани линейно-поляризованным светом и отдельной регистрации спектров ко-поляризованной и кросс-поляризованной составляющих с последующим нахождением разностного спектра.

Изменение состояния поляризации распространяющегося в биоткани излучения обусловлено влиянием различных факторов, действие которых сводится к двум основным процессам: частичной или полной деполяризации излучения при многократном рассеянии света биотканью как случайно-неоднородной средой, и преобразованию состояния поляризации нерассеянной и малократно рассеянных составляющих распространяющегося излучения при взаимодействии с анизотропными и оптически активными структурами в биоткани. В общем случае отдельный анализ вкладов деполяризации и преобразования поляризации на макроскопическом масштабе в изменение состояния поляризации зондирующего излучения требует детального рассмотрения поведения всех элементов матрицы рассеяния света (MPC) [10] для различных условий ввода излучения в биоткань и детектирования рассеянного света. Однако следует отметить, что в ряде случаев поляриметрический анализ биотканей может быть осуществлен с использованием существенно более простых схем, предполагающих применение зондирующего излучения с фиксированным исходным состоянием поляризации (например, линейно или циркулярно поляризованного), а при детектировании рассеянного света определяется не 4, а только 1 или 2 компонента вектора Стокса. Типичным примером является упомянутая выше спектроскопия обратного рассеяния. Другим примером является случай, когда влиянием анизотропии или оптической активности структурных составляющих ткани можно пренебречь, а изменение состояния поляризации выходящего из ткани излучения обусловлено главным образом обменом потоками энергии между ко-поляризованным или кросс-поляризованным каналами (или между право- и лево-циркулярно поляризованными каналами) переноса излучения в среде в результате многократного рассеяния. Подобный механизм становится доминирующим, например, при зондировании биотканей с большими значениями параметра анизотропии рассеяния [11] в режиме детектирования обратно рассеянного излучения.

При анализе деполяризующих свойств случайно-неоднородных сред (и в частности, биотканей) в случае их зондирования линейно или циркулярно поляризованным светом целесообразно ввести характерное значение масштаба деполяризации (длины деполяризации  $\xi$ ) в сравнении с транспортной длиной распространения излучения в среде  $l^*$  (данная величина определяется характерным масштабом преобразования направленной составляющей излучения в диффузную [11]). Анализ показывает [12, 13], что отношение  $\xi/l^*$  существенным образом зависит не только от эффективного значения дифракционного параметра рассеивающих центров в зондируемой среде (и, соответственно, от параметра анизотропии рассеяния), но также и от режима детектирования рассеянного излучения. В частности, при зондировании сред с высокой степенью анизотропии рассеяния линейно поляризованным светом и детектировании обратно рассеянного излучения величина  $\xi/l^*$  - порядка 1, а рассеянное излучение почти полностью деполяризовано. Для сред с рассеянием, близким к изотропному, отношение  $\xi/l^*$  существенно больше 1, а обратно рассеянное излучение характеризуется достаточно большой величиной остаточной поляризации (порядка 30 – 40%). В то же время в режиме рассеяния вперед для сред с существенно анизотропным рассеянием величина  $\xi/l^*$  многократно превышает 1 и степень остаточной поляризации для подобных систем будет существенно превышать аналогичную величину для систем с изотропным рассеянием при прочих равных условиях. Возрастание коэффициента поглощения биоткани на длине волны зондирующего излучения приводит к преимущественному подавлению диффузных составляющих, распространяющихся в ткани на расстояния, существенно превышающие  $\xi$ . Соответственно, доля поляризованных составляющих

в детектируемом рассеянном излучении при этом увеличивается [14], что может быть применено, например, для оценки объемного содержания крови в поверхностных слоях биотканей [15].

Отметим также некоторые особенности формирования рассеянных световых полей при взаимодействии с биотканями лазерного излучения. Спекл-полю в рассеянном тканью лазерном свете присуща определенная поляризационная структура, определяемая особенностями взаимодействия зондирующего излучения со средой. В каждой области когерентности (спекле) рассеянное поле является в общем случае эллиптически поляризованным, причем параметры эллипса поляризации меняются случайным образом от спекла к спеклу. Усреднение этих параметров по ансамблю статистически независимых областей когерентности с учетом статистических свойств распределений амплитуды и интенсивности рассеянного спекл-поля позволяет получить макроскопические поляризационные характеристики рассеянного света (компоненты вектора Стокса).

При анализе локальной поляризационной структуры спекл-поля могут быть применены различные наборы параметров; например в схеме с использованием линейно поляризованного освещающего пучка и вращающегося поляризатора перед многоэлементным детектором рассеянного излучения зависимость интенсивности  $I$ , регистрируемой в произвольной точке спекл-поля, в зависимости от угла поворота поляризатора  $\varphi$ , описывается следующим выражением [16]:

$$I(\varphi) = A + B \cos(\{\varphi/2\} + \varphi_0),$$

где  $A, B$  ( $A \geq B$ ) – положительно определенные случайные величины, а  $0 \leq \varphi_0 \leq \pi$  – случайное значение азимутального угла, определяемое по отношению к направлению исходной поляризации зондирующего пучка. Функции плотности вероятности значений  $A, B, \varphi_0$  определяются особенностями взаимодействия лазерного излучения с биотканью и кратностью рассеяния; в частности в режиме однократного рассеяния вперед линейно поляризованного лазерного излучения оптически тонким слоем биоткани:  $\rho(A, B) \propto \delta(A - B)$ ;  $\rho(\varphi_0) \propto \delta(\varphi_0)$ . Также может быть применен такой набор случайных параметров, как эксцентриситет эллипса поляризации  $E$  и значение азимутального угла  $\varphi_0$  (который в данном случае определяется углом между направлением исходной поляризации зондирующего пучка и большой осью эллипса поляризации). Важной особенностью локальной поляризационной структуры спеклов, формируемых при многократном рассеянии, является равенство 0 вероятности обнаружения состояний спекл-поля с циркулярной поляризацией [13, 17] (т.е. существование спеклов с  $B = 0$  или  $E = 0$ ).

Следует отметить, что исследованиям локальной поляризационной структуры световых полей, формируемых в режиме малократного рассеяния поляризованного света случайно-неоднородными средами (в том числе и биотканями) вплоть до настоящего времени уделялось недостаточное внимание. Вместе с тем, статистические характеристики поляризационной структуры в данном случае должны проявлять достаточно высокую чувствительность к изменению структуры и оптических свойств зондируемой среды на масштабах порядка длины волны зондирующего излучения. В связи с этим метод подобный поляризационной биопсии биотканей может явиться существенным дополнением к традиционным оптическим диагностическим методам (например, оптической микроскопии или оптической когерентной томографии). Целью данной работы явились экспериментальные исследования статистических характеристик локальной поляризационной структуры лазерного излучения, рассеянного вперед in-vitro образцами кожи человека в норме и с различными патологиями.

## 2. Методика проведения эксперимента

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве источника линейно поляризованного зондирующего излучения использован одномодовый гелий-неоновый лазер ГН-5П (длина волны излучения  $\approx 633$  нм, выходная мощность 5 мВт, диаметр пучка 1.2 мм).

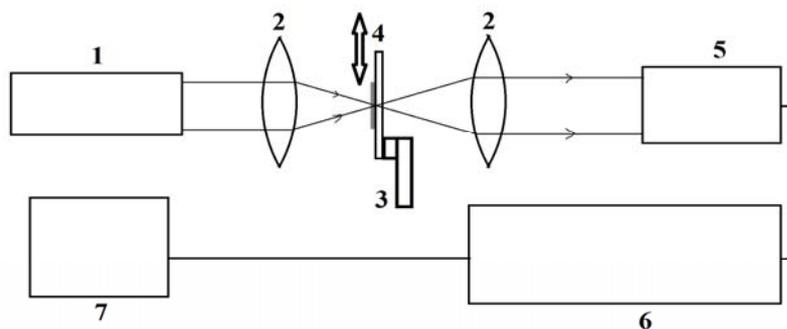


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – He-Ne лазер; 2 – телескопическая система; 3 – однокоординатный микропозиционер; 4 – исследуемый образец; 5 – измерительная головка поляриметра PAN5710VIS; 6 – поляриметр на платформе ТХР 5004; 7 – ПК.

Зондирующий пучок формировался с помощью телескопической системы, состоящей из двух микрообъективов М-42 ( $8\times$ ,  $NA = 0.2$ ) с совмещенными передними фокальными плоскостями. Пучок с выхода телескопической системы попадал в приемное окно измерительной головки поляриметрической системы PAN5710VIS (производство Thorlabs, США). Исследуемые образцы располагались в совмещенной фокальной плоскости микрообъективов и сканировались в поперечном по отношению к оптической оси системы направлении с использованием однокоординатного микропозиционера. Шаг сканирования составлял 10 мкм, а длина трассы выбиралась в зависимости от поперечного размера образца в интервале от 1 до 3 мм. На каждом шаге сканирования регистрировались параметры поляризационного эллипса прошедшего через зондируемый образец излучения, по которым определялись значения его эксцентриситета  $E$  и азимутального угла  $\varphi_0$  и затем строились гистограммы выборочных распределений данных величин. Для всех исследованных образцов также были оценены значения коэффициента коллимированного пропускания на длине волны зондирующего излучения.

Исследуемые образцы представляли собой отрывы эпидермиса кожи человека с различными патологиями, зафиксированные на высококачественных стеклянных подложках толщиной 1.5 мм с помощью медицинского клея. Выбор исследуемых образцов в значительной степени вызван тем, что эпидермис является одной из самых динамичных биологических тканей, в которой клетки постоянно находятся в несинхронизированной динамике, обусловленной особенностями кинетики и направления пролиферации, а также особенностями миграции отдельных клеточных популяций. Стабильность направленного клеточного движения в эпидермисе обеспечивается базальной мембраной. Обновление эпидермиса происходит благодаря пролиферативным циклам базальных клеток, которые ороговевают по мере продвижения к поверхности кожи [18–20]. Роговой слой представляет собой конечный продукт дифференциации кератиноцитов эпидермиса и не содержит ядер. В тонкой коже он состоит из 15–20 слоев роговых чешуек, в толстой из сотен слоев. Корнеоцит имеет 6-угольную форму и каждой из сторон контактирует с соседними корнеоцитами. Роговой слой эпидермиса имеет уникальное строение, называемое «brick and mortar», где роль «кирпичей» играют роговые клетки, а «цемента» — межклеточные липиды [19]. Силы сцепления исчезают на поверхности эпидермиса, где отдельные ороговевшие клетки десквамируются. При физиологических условиях существует баланс между пролиферацией, дифференциацией и десквамацией. По этой причине патологические изменения в эпидермисе могут влиять на кинетику клеток эпителия или их дифференциацию. В связи с существенно различающимся влиянием различных патологий на структуру эпидермиса в экспериментах были исследованы образцы отрывов эпидермиса со следующими патологиями: псориаз, красная волчанка, алоpecia, красный плоский лишай, чесотка, демодекоз.

При псориазе усиление клеточной пролиферации и повышенная митотическая активность приводит к увеличению массы эпидермиса в 3–5 раз. Кроме того, в результате сокращения времени пролиферативных циклов клеткам эпидермиса не удается завершить весь процесс

ороговения. В итоге из-за нарушенной эпидермальной дифференциации ускоренное ороговение приводит к сохранению ядер в клетках эпидермиса. Роговой слой при псориазе представляет собой рыхлую структуру из чешуйчатых клеток с пустотами, что приводит к потере барьерной функции эпидермиса.

При красной волчанке изменения в базальной мембране отрицательно влияют на дифференциацию эпидермиса, в результате чего нарушения ороговения сочетаются с прогрессирующей атрофией.

При алопеции пролиферация эпидермальных клеток снижается в очагах облысения и остается неизменной в областях с сохранившимся ростом терминальных волос. Характерно истончение эпидермиса, распад клеточных ядер, дистрофические процессы в шиповатом и базальном слоях, проникновение лимфоцитов в эпидермис.

Для красного плоского лишая характерна прежде всего реакция базальной мембраны с накоплением в субэпидермальном пространстве плотного лимфоцитарного инфильтрата и клеточных телец. Лимфоциты проникают в эпидермис, приводя к апоптозу кератиноцитов. Эти изменения сопровождаются нарушениями эпидермальной дифференциации – утолщаются зернистый и роговой слои [20].

Чесотка – патология кожи человека, обусловленная проникновением в эпидермис облигатного человеческого паразита – чесоточного зудня-клеща *Sarcoptes scabiei* var. *hominis* [21]. Самка чесоточного клеща имеет размеры порядка 0.25 – 0.35 мм, овальную форму и приспособлена к внутрикожному паразитизму и эктопаразитизму. Патогномичным повреждением является тонкий нитевидный, линейный паразитарный ход длиной от 1 до 10 мм, образующийся в результате перемещения клеща в роговом слое. Распределение самок клещей и чесоточных ходов по кожному покрову определяется несколькими факторами - строением кожи, гигротермическим режимом и скоростью регенерации эпидермиса. Преимущественная локализация чесоточных ходов наблюдается на участках с тонкой кожей, имеющих пониженную температуру, с отсутствием или минимальным волосным покровом. Самка клеща прогрызает ход в роговом слое за 20 минут и откладывает около 3 яиц в день. Личинки появляются из яиц через 4 дня и мигрируют на поверхность кожи, где созревают до взрослых особей. Окончательный диагноз ставится при микробиологической идентификации чесоточных клещей и их яиц или фрагментов продуктов жизнедеятельности [22, 23].

Клещи-железницы являются облигатными высокоспециализированными паразитами человека, обитателями сальных желез (*Demodex brevis*) и волосяных фолликулов (*Demodex folliculorum*) [24, 25]. Паразиты питаются содержимым эпителиальных клеток стенок волосяных фолликулов и сальных желез, прокалывая их стилетообразными хелицерами. В работе [26] показано, что *Demodex folliculorum* влияют на патогенез заболевания, если их численность превышает  $5 \text{ экз/см}^2$ .

### 3. Обсуждение экспериментальных результатов

На рис. 2 представлены гистограммы средних значений эксцентриситета эллипса поляризации для образцов эпидермиса в норме и при различных патологиях, а на рис. 3 – гистограммы средних значений азимутального угла.

Рисунки 4 и 5 отображают взаимосвязь между средними значениями эксцентриситета и азимутального угла локальных эллипсов поляризации и средними значениями коэффициента коллимированного пропускания исследуемых образцов, а рис. 6 – взаимосвязь между значениями эксцентриситета и азимутального угла. Следует отметить достаточно близкие к 1 средние значения эксцентриситета и близкие к 0 значения азимутального угла для исследованных образцов, что обусловлено прежде всего малой кратностью рассеяния распространяющегося в слоях ткани излучения и характером рассеяния зондирующего излучения (рассеяние вперед). Для большинства исследованных образцов, за исключением псориаза, коэффициент коллимированного пропускания находится в интервале от 0.03 до 0.1. Полагая поглощение образцов на длине волны зондирующего излучения пренебрежимо малым по сравнению с рассеянием, можно оценить

среднюю кратность распространяющихся в слоях ткани нерассеянной и малократно рассеянных составляющих как  $N \approx 2.5 \div 3.5$ .

Отметим, поляризационная структура спеклов в условиях многократного рассеяния зондирующего излучения характеризуется выраженной асимметрией функции плотности вероятности значений эксцентриситета локальных эллипсов поляризации, достигающей максимального значения при  $E = 1$  (области когерентности с линейной поляризацией светового поля) и асимптотически стремящейся к 0 при  $E \rightarrow 0$  (области когерентности с близкой к циркулярной поляризацией поля). Подобное поведение характерно для большинства исследуемых образцов, за исключением образца № 7 (чесотка, близкая к симметричной форма гистограммы) и в меньшей степени – для нормальной кожи (образец № 4). Уменьшение коэффициента коллимированного пропускания (и соответственно, возрастание кратности рассеяния) приводит к ожидаемому уширению распределений значений  $E$  в область малых значений эксцентриситета (это показывает сопоставление данных для образцов 1, 2 и 5).

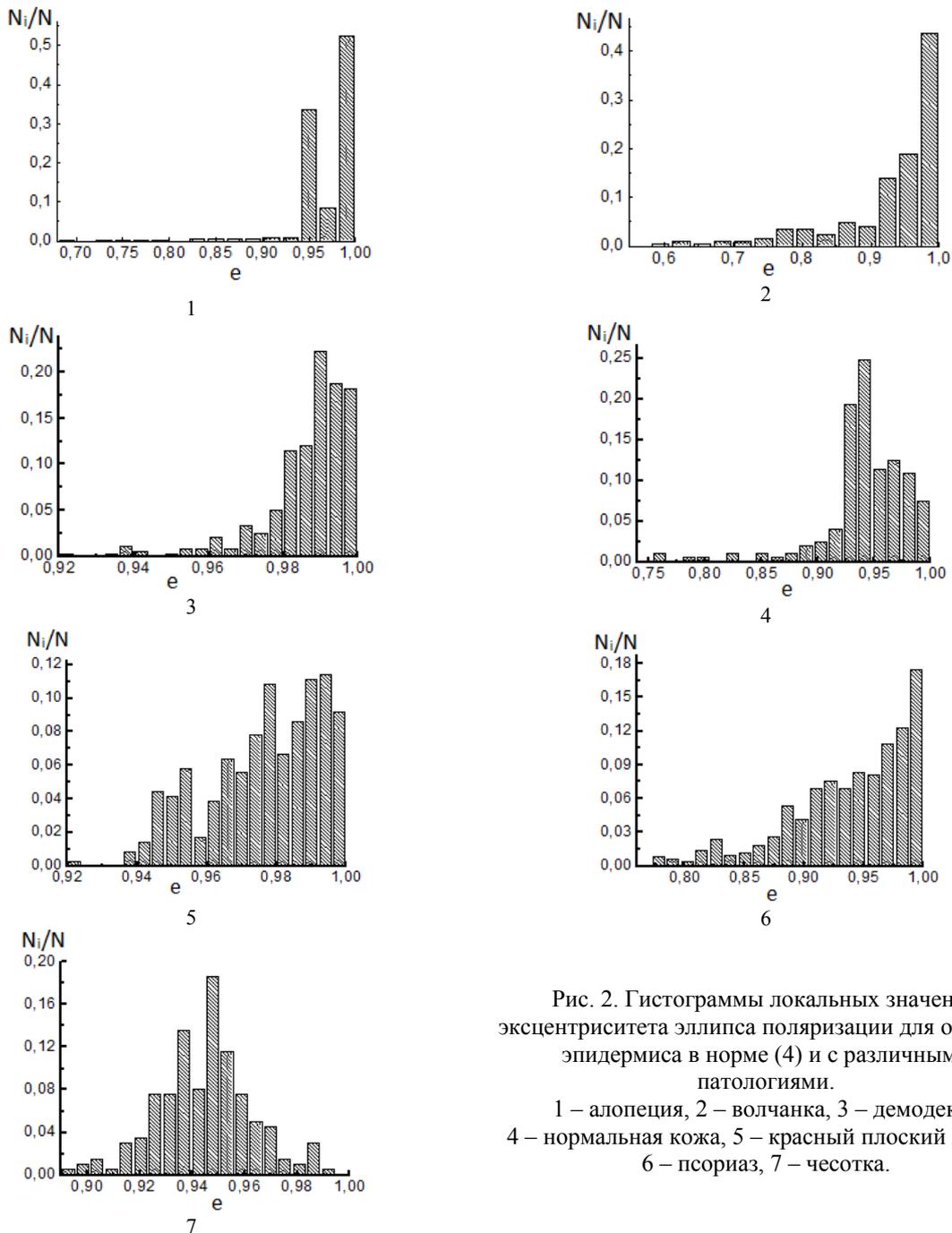


Рис. 2. Гистограммы локальных значений эксцентриситета эллипса поляризации для образцов эпидермиса в норме (4) и с различными патологиями.

1 – алоpecia, 2 – волчанка, 3 – демодекоз, 4 – нормальная кожа, 5 – красный плоский лишай, 6 – псориаз, 7 – чесотка.

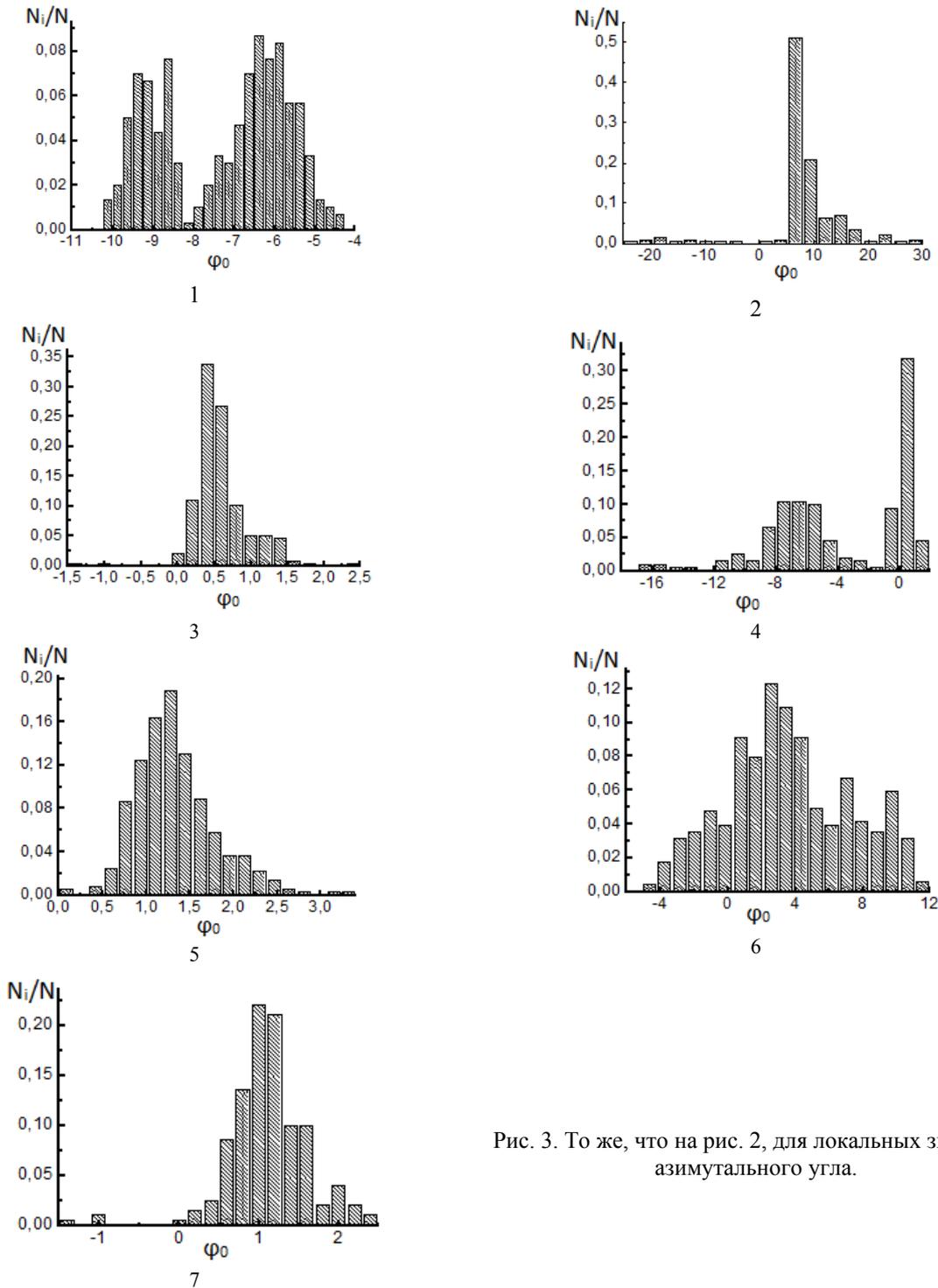


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для локальных значений азимутального угла.

По гистограммам азимутального угла исследованные образцы могут быть разделены на 2 группы, в первую из которых попадают образцы с симметричными и асимметричными распределениями и небольшими положительными средними значениями азимутального угла (от  $\approx 0.5^\circ$  до  $\approx 7^\circ$ , образцы №№ 2, 3, 5 – 7). Для второй группы (образцы №№ 1, 4) характерны отрицательные средние значения азимутального угла, причем в случае алопеции распределение имеет выраженный бимодальный характер. Ненулевые значения азимутального угла позволяют предположить существование в объеме ткани анизотропных или оптически активных структур, существенным образом изменяющихся при переходе ткани из нормального в патологическое

состояние. Следует отметить аномально высокие по сравнению с другими образцами значения коллимированного пропускания для псориаза, обусловленные морфологическими особенностями слоя эпидермиса в данном случае.

Сопоставление средних значений эксцентриситета, азимутального угла и коллимированного пропускания позволяет дифференцировать исследуемые образцы по нескольким группам, предположительно связанных с особенностями их морфологии. Так, в системе координат «коэффициент коллимированного пропускания – эксцентриситет» (рис. 4) к особой группе могут быть отнесены образцы эпидермиса в норме, с чесоткой и с волчанкой, характеризующиеся малыми по сравнению с другими образцами значениями эксцентриситета. В системе координат «коэффициент коллимированного пропускания – азимутальный угол» (рис. 5) из всех образцов выделяется образец ткани с псориазом. Сопоставление средних значений эксцентриситета и азимутального угла (рис. 6) позволяет выделить образцы эпидермиса в норме и с аллопецией, что обусловлено отрицательными средними значениями азимутального угла.

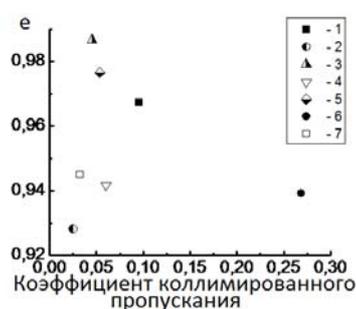


Рис. 4. Взаимосвязь средних значений эксцентриситета локальных эллипсов поляризации и коллимированного пропускания для исследованных образцов. 1 – алопеция, 2 – волчанка, 3 – демодекоз, 4 – нормальная кожа, 5 – красный плоский лишай, 6 – псориаз, 7 – чесотка

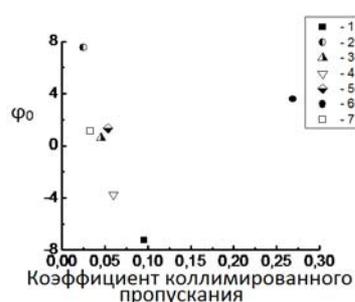


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, для средних значений азимутальных углов локальных эллипсов поляризации

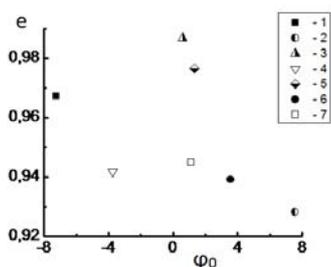


Рис. 6. Взаимосвязь средних значений эксцентриситета локальных эллипсов поляризации и азимутального угла для исследованных образцов. 1 – алопеция, 2 – волчанка, 3 – демодекоз, 4 – нормальная кожа, 5 – красный плоский лишай, 6 – псориаз, 7 – чесотка

#### 4. Заключение

Таким образом, представленные результаты показывают высокую эффективность статистического анализа параметров локальной поляризационной структуры (значений эксцентриситета и азимутального угла локальных эллипсов поляризации) рассеянного вперед лазерного излучения и коэффициента коллимированного пропускания in-vitro образцов эпидермиса в части дифференциации морфологических изменений, обусловленных различными патологиями. Значительный интерес представляет различие в знаках средних величин азимутального угла для различных образцов, что предположительно связано с патологически обусловленными кардинальными изменениями в морфологии и свойствах частично ориентированных или оптически активных структур в объеме ткани. Дальнейшие исследования будут направлены на разработку феноменологических моделей для количественной

интерпретации явлений, наблюдаемых в экспериментах по поляризационной биопсии образцов эпидермиса и других биологических тканей.

Данная работа поддержана грантами РФФИ №№ 13-02-90468 Укр\_ф\_а и 13-02-00440 и грантом Государственного фонда фундаментальных исследований Украины № F53/103-2013.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.V. Tuchin, L. Wang, D.A. Zimnyakov. Optical Polarization in Biomedical Applications. Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 2006.
2. L.V. Wang, G.L. Cote, and S.L. Jacques // J. Biomed. Opt. 2002. Vol.7. P. 278-397.
3. V. Shankaran, J.T. Walsh, T.J. Maitland // J. Biomed. Opt. 2002. Vol.7. P. 300-306.
4. В.В. Тучин. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
5. W.-C. Kuo, N.-K. Chou, C. Chou, et al. // Applied Optics. 2007. Vol. 46. P. 2520-2527.
6. K.L. Lurie, T.J. Moritz, A.K. Ellerbee // Biomedical Optics Express. 2012. Vol. 3. P. 2273-2287.
7. L. Perelman, V. Backman, M. Wallace., et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. P. 627-630.
8. K. Sokolov, R. Drezek, K. Gossage, et al. // Optics Express. 1999. Vol. 5. № 13. P. 302-317.
9. J.R. Mourant, T.M. Johnson, J.P. Freyer // Applied Optics. 2001. Vol. 40. P. 5114-5123.
10. А. Джеррард, Дж. М. Берч. Введение в матричную оптику. М.: Мир, 1978.
11. А. Исимару. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах (в 2 т.). М: Мир, 1981.
12. D. Bicout, C. Brosseau, A.S. Martinez, et al. // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 49. P. 1767-1770.
13. D.A. Zimnyakov, Yu.P. Sinichkin, P.V. Zakharov, et al. // Waves in Random Media. 2001. Vol.11. P.395-412.
14. Д.А. Зимняков, Ю.П. Синичкин, И.В. Киселева и др. // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. С. 848-855.
15. A.P. Sviridov, D.A. Zimnyakov, Yu.P. Sinichkin, et al. // Journal of Biomedical Optics. 2004. Vol. 9. P. 820-827.
16. I.I. Tarhan, G.H. Watson // Phys. Rev. A. 1992. Vol. 45. P. 6013-6018.
17. D. Eliyahu // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 50. P. 2381-2384.
18. P.W. Wertz, "Biochemistry of human stratum corneum lipids", In: Skin Barrier (P. Elias, K. Feingold, Eds). Taylor & Francis, New York, 2006, pp. 33-42.
19. P.M. Elias // J. Invest. Dermatol. 1983. Vol. 80. P. 44-49.
20. К. Вольф, Л.А. Голдсмит, С.И. Кац и др. Дерматология Фицпатрика в клинической практике М.: Издательство Панфилова; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. Т. 1, с. 46-52.
21. M. Orkin, H.I. Maibach. "Ectoparasitic diseases." In: Dermatology (M. Orkin, H.I. Maibach, M.V. Dahl, eds). Norwalk, CT: Appleton and Lange, 1991.
22. T.H. Huynh, R.A. Norman // Dermatol. Clin. 2004. Vol. 22. P.7.
23. Т.В. Соколова // Российский журнал кожно-венерол. бол. 2001. Т. 1. С. 27-39.
24. T. Ruffli, Y. Mumcuoglu // Dermatology. 1981. Vol. 162. P. 1 – 11.
25. С.Е. Desch, W.B. Nutting // J. Parasit. 1972. Vol. 58. P. 169-177.
26. F. Forton, B. Seys, J.-L. Marchal, et al. // British. J. Dermatology. 1998. Vol. 138. P. 461-466.

## СРАВНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕКТИВНО ОБЛУЧЕННОЙ ЖИРОВОЙ ТКАНИ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ И ИНДОЦИАНИНОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

*В.А. Дубровский<sup>1</sup>, И.Ю. Янина<sup>1,2</sup>, В.В. Тучин<sup>2,3,4</sup>*

<sup>1</sup>*Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Россия,*

<sup>2</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

<sup>3</sup>*Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия*

<sup>4</sup>*Университет Оулу, Финляндия*

Настоящая работа посвящена сравнению результатов фотодействия на селективно облученную жировую ткань, сенсibilизированную бриллиантовым зеленым (БЗ) или индоцианиновым зеленым (ИЗ). Показано, что в обоих случаях при анализе результатов действия в видимом диапазоне длин волн наблюдается выравнивание оптического коэффициента пропускания по площади биообъекта. В то же время общее по полю наблюдения просветление биообъекта имело место лишь в случае БЗ в качестве сенсibilизатора. Показано, что отличие оптического отклика на фотодействие на сенсibilизированную жировую ткань обусловлено как спектрами поглощения света красителями, спектральным составом источников облучения ткани, так и тем фактом, что для обоих сенсibilизаторов фото мониторинг процессов в жировой ткани осуществлялся в одном и том же, видимом диапазоне. Проведенные статистические расчеты и анализ поведения предложенной авторами оптической модели биообъекта позволили количественно оценить наблюдаемый эффект, выработать оптическую его трактовку.

## 1. Введение

Исследованию фотодействия на сенсibilизированные биоткани посвящено немало работ. Так измерение оптических свойств сенсibilизированных тканей позволяет определять эффективность связывания молекул красителя – фотосенсibilизатора (ФС) с эпидермальными клетками [1-3], волосяными фолликулами [3], или опухолевыми клетками [4, 5]. В работах [6, 7] подобные исследования направлены на определение концентрации ФС в ткани, что важно для проведения фотодинамической терапии.

В то же время оптические параметры окрашенной и селективно облученной жировой ткани остаются в настоящее время малоизученными, несмотря на многочисленные исследования в области оптики биотканей [8, 9]. Знание этих параметров для жировой ткани является принципиально важным для обеспечения хорошо контролируемой послойной лазерной деструкции ткани при лечении ожирения и целлюлита [10-16].

Ранее было показано [17-19], что облучение световыми источниками (диодная лампа или БИК-лазер) жировой ткани, сенсibilизированной бриллиантовым зеленым (БЗ) или индоцианиновым зеленым (ИЗ), приводит к изменению морфологии ткани, что, в частности, проявляется в изменении ее оптических свойств. Просветление и пространственное выравнивание оптического коэффициента пропускания сенсibilизированной БЗ жировой ткани при селективном ее облучении видимым светом наблюдалось в работах [17, 18]. Статистический анализ этого эффекта в работах [20, 21] привел авторов к выводу о возможном механизме фотодинамического действия на сенсibilизированную БЗ жировую ткань в виде липолиза жировых клеток без их полной или частичной деструкции. Эта гипотеза в значительной мере нашла свое подтверждение в работах [22, 23], где на мембранах сенсibilизированных жировых клеток экспериментально были обнаружены некие «образования», которые трактовались авторами как капельки внутриклеточной жидкости, вытекающей через поры в мембране. Исследования просветления сенсibilизированной и облученной жировой ткани при различных экспериментальных условиях, а также найденный довольно высокий уровень коэффициента корреляции между поведением оптического коэффициента пропускания ткани и подсчитанным количеством «образований» (пор) [23] свидетельствуют о правильности предложенного в работе [22] механизма селективного фотодействия на сенсibilизированную жировую ткань.

Аналогичные экспериментальные исследования были проведены при сенсibilизации жировой ткани ИЗ, а в качестве источника излучения служил инфракрасный лазер [17, 18]. Однако в отличие от БЗ статистическая обработка результатов показала [24], что в случае применения ИЗ просветление образца ткани проявляется лишь в виде выравнивания его оптического пропускания по площади слоя жировой ткани. По аналогии с БЗ в работе [24] предложен следующий механизм селективного оптического действия на сенсibilизированную ИЗ жировую ткань – липолиз клеток, сопровождаемый:

- увеличением проницаемости клеточной мембраны, выходом внутриклеточного содержимого в межклеточное пространство,
- последующим выравниванием показателей преломления внутриклеточной и межклеточной жидкостей,
- и соответствующим выравниванием оптического пропускания ткани  $T$  по поверхности образца биоткани.

Цель настоящей работы заключается в выявлении причин различия изменений оптических свойств жировой ткани при ее сенсibilизации БЗ или ИЗ и облучении, соответственно, светом видимого и инфракрасного спектров. Сопоставление экспериментальных результатов проводится на основе их статистической, компьютерной обработки и моделирования.

## 2. Материалы и техника эксперимента

В экспериментах тонкие срезы жировой ткани окрашивались 40%- спиртово-водным раствором БЗ (максимумы поглощения 440 и 650 нм, 6 мг/мл) или 1%-спиртово-водным раствором ИЗ (максимум поглощения 789 нм, 1 мг/мл). В качестве источника излучения использовали

диодную лампу Ultra Lume Led 5 ( $W=75$  мВт/см<sup>2</sup>, максимумы излучения  $\lambda_1=442$  нм и  $\lambda_2=597$  нм, время облучения - 5 мин - БЗ) или диодный лазер LS-2-N-808 - 10000 ( $W=250$  мВт/см<sup>2</sup>, максимум излучения  $\lambda=810$  нм, время облучения - 1 мин - ИЗ). Спектральные характеристики образцов жировой ткани, сенсibilизированных БЗ и ИЗ, и соответствующих источников светового излучения представлены на рис. 1.



Рис. 1. Спектральные характеристики сенсibilизированных образцов жировой ткани и источников излучения: сенсibilизаторы БЗ (1) и ИЗ (2); диодная лампа Ultra Lume Led 5 (3) и диодный лазер LS-2-N-808 – 10000 (4)

Из рис.1 видно, что источники излучения подобраны специальным образом так, что их максимумы излучения весьма близки к максимумам поглощения света выбранных красителей. Влияние жировой ткани на спектральные характеристики красителей рассмотрены в работе [25], соответствующие кривые 1 и 2 на рис.1 показывают такое влияние.

К окуляру микроскопа присоединялась DCM500 камера с ПЗС-матрицей (максимальное разрешение 5 Мпкс, скорость съемки 2 кадра/с, динамический диапазон 75 дБ), подключенная к персональному компьютеру. С целью повышения разрешающей способности цифрового микроскопа использовался объектив с увеличением (90×). Специальные калибровочные измерения показали, что достигнутая пространственная чувствительность цифрового микроскопа составила 25 пкс/мкм [26]. После фотодинамического действия (ФДД) с помощью цифрового микроскопа регистрировалась серия изображений образца ткани в проходящем свете с интервалом 5 - 10 мин.

### 3. Экспериментальные результаты

Эффект изменения оптических свойств сенсibilизированной БЗ или ИЗ, а затем облученной жировой ткани, иллюстрируется на рис.2А и 2В в виде двух соответствующих серий изображений для различных моментов времени («времени наблюдения»). Под термином «время наблюдения» образца будем понимать интервал времени  $t$  между завершением облучения ткани световым источником и регистрацией изображения. Рисунки 2Б и 2Г будут обсуждаться в разделе 4.2.

Из рис. 2А и 2В видно:

- в момент времени  $t=0$  (а) прозрачность образцов жировой ткани, сенсibilизированных БЗ и ИЗ, визуально представляется соизмеримой; однако, в последующем с течением времени образец, сенсibilизированный БЗ, просветляется, а прозрачность образца с ИЗ лишь выравнивается по площади изображения;
- в обоих случаях - просветление образца (БЗ) и выравнивание по площади изображения оптического пропускания обоих образцов (БЗ и ИЗ) осуществляется преимущественно за счет изменения оптических свойств межклеточного пространства;
- процесс изменения оптических свойств жировой ткани имеет разные скорости для БЗ или ИЗ.

Заметим, что с целью проверки повторяемости результатов для каждого из образцов жировой ткани выбиралось 5 зон, включающие произвольным образом выбранную клетку. На рис.2.А и 2.Б приведены экспериментальные результаты для одной из зон.

## 4. Обсуждение экспериментальных результатов

### 4.1. Статистическая обработка и трактовка экспериментальных результатов

Каждое цифровое изображение можно рассматривать как статистическую выборку, количество элементов которой равно количеству пикселей данного изображения. При этом кодирование состояния одного пикселя с помощью одного байта для 8-разрядной камеры позволяет передавать 256 различных оттенков серого цвета от полностью черного ( $B=0$ ,  $B$  -

brightness, яркость) до полностью белого ( $B=255$ ). Очевидно, что каждому значению оптического пропускания ткани  $T$  соответствует определенное значение яркости  $B$ . Например, при изменении  $T$  в различных точках изображения в пределах  $0 \leq T \leq 1$  величина соответствующей яркости изменяется в пределах  $0 \leq B \leq 255$ . Методика получения взаимосвязи оптического пропускания ткани  $T$  и яркости  $B$  описана в [26] и использована в ряде работ, например, [23, 24].

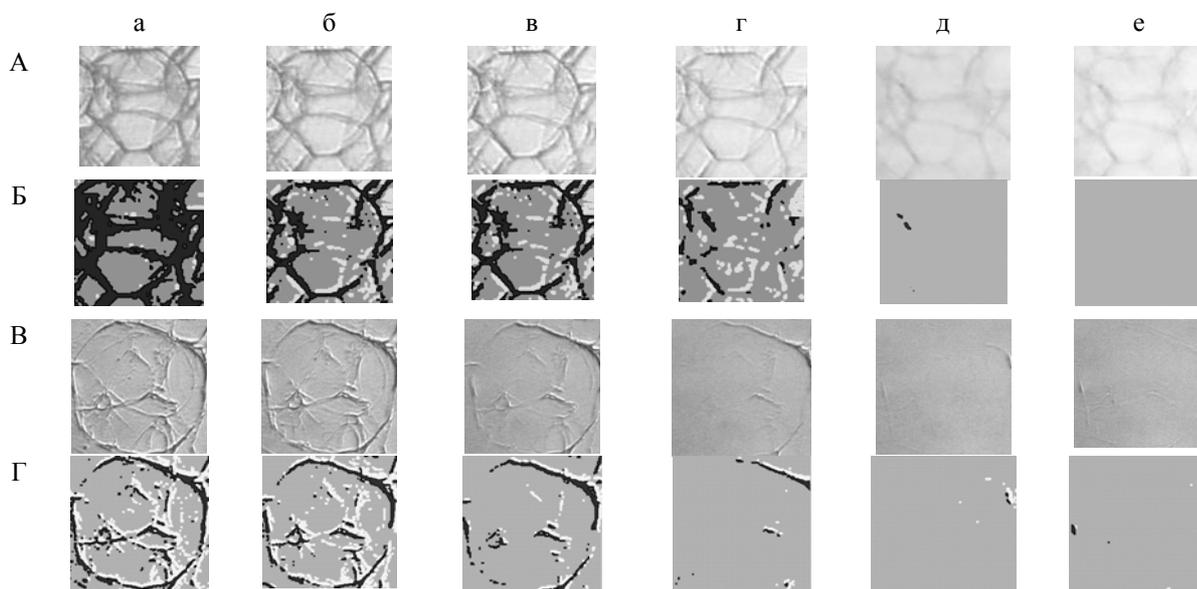


Рис. 2. Изображения образцов жировой ткани, sensibilizированной БЗ (А) и ИЗ (В), селективно облученных соответствующими световыми источниками, а также модифицированные изображения для БЗ (Б) и ИЗ (Г) для разных времен наблюдения: БЗ – а) сразу после облучения,  $t=0$  мин, б) 9 мин, в) 25 мин, г) 41 мин, д) 57 мин, е) 115 мин; ИЗ – а) сразу после облучения,  $t=0$  мин, б) 10 мин, в) 16 мин, г) 26 мин, д) 30 мин, е) 37 мин. Объектив микроскопа, 6.3 $\times$ . Температура жировой ткани 41 $^{\circ}$ C

Таким образом, каждое из изображений на рис.2А и 2В для любого момента времени (а-е) можно рассматривать как статистическую выборку в виде массива экспериментальных данных. Естественно, некоторые значения  $T$  по площади изображения встречаются чаще (вероятность их появления выше), другие – реже. То есть, можно определить распределение вероятности значений оптического коэффициента пропускания  $T$  в рамках данного изображения (статистической выборки).

Из рис. 3 видно следующее.

#### 1) Сенсibilизатор БЗ:

- в начальный момент времени после облучения ( $t=0$ ) полученная экспериментально гистограмма (рис.3а) не совсем описывается распределением Гаусса, что может быть связано с волноводно-линзовым характером распространения света в жировой ткани и неравномерностью окрашивания ткани; однако, с увеличением времени наблюдения и соответствующим просветлением sensibilizированной БЗ ткани распределение оптического коэффициента пропускания  $T$  становится ближе к нормальному (рис.3б);

- с увеличением времени наблюдения образца кривые распределения смещаются в сторону больших значений  $T$  и при этом сужаются; это свидетельствует о просветлении sensibilizированного БЗ и облученного образца и параллельно о трансформации образца в оптически более однородную среду, что согласуется с серией изображений на рис.2А(а-е)).

#### 2) Сенсibilизатор ИЗ:

- гистограммы изображений (рис.3г,д) значительно уже подобных гистограмм, чем для БЗ (рис.3а,б); это можно объяснить тем, что в силу слабого поглощения света ИЗ в видимом диапазоне длин волн (рис.1), неравномерность прокраски образца ИЗ не столь критична и слабо влияет на распределение величины  $T$  по его площади;

- гистограммы для ИЗ ближе к нормальному распределению  $T$  (рис.3г,д) и их место положения практически не меняются с течением времени (рис.3г,д,е), что свидетельствует об отсутствии общего просветления по площади образца; однако с течением времени происходит некоторое сужение кривых (рис.3е), что соответствует выравниванию оптического коэффициента пропускания образца по площади изображения (рис.2В). Это видно из серии изображений, представленных на рис.2В (а-е).

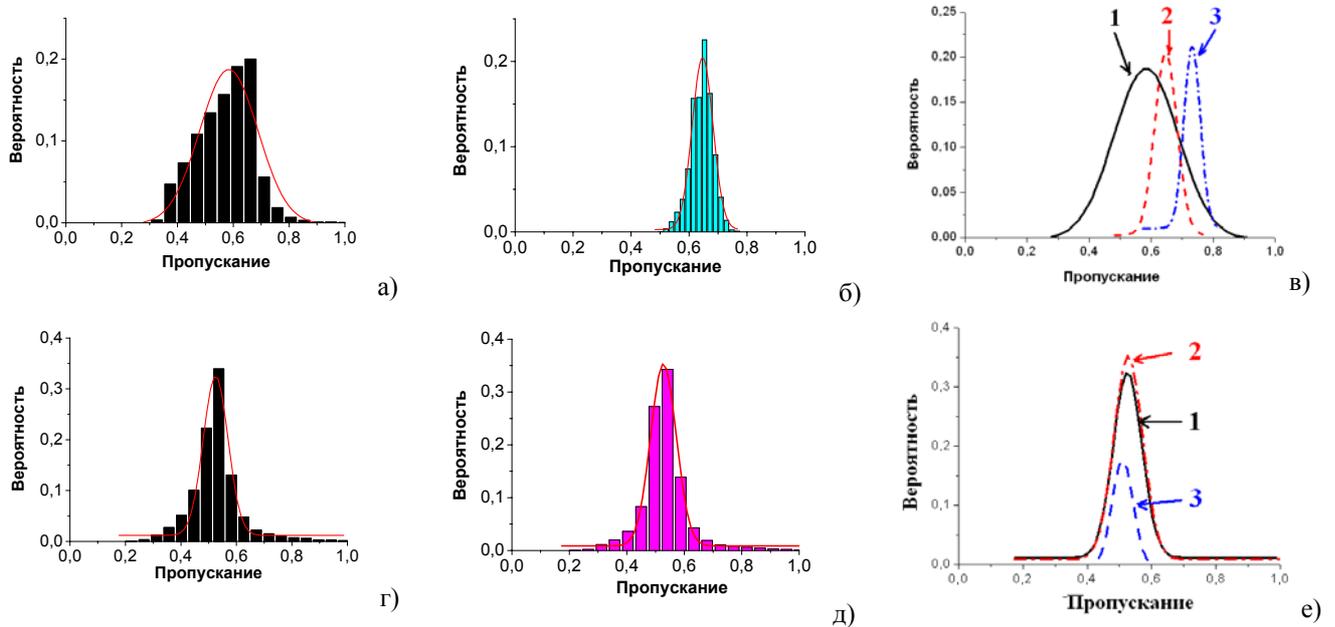


Рис. 3. Гистограммы распределения оптического коэффициента пропускания  $T$  и их аппроксимации (распределение Гаусса) по площади изображения сенсibilизированной и селективно облученной жировой ткани для разных времен наблюдения образцов: а), б), в) – сенсibilизатор БЗ, времена наблюдения – 0 (а), 57 (б) мин и 0 (в,1), 57 (в,2), 115 (в,3) мин; г), д), е) - сенсibilизатор ИЗ, времена наблюдения – 0 (г), 16 (д) мин и 0 (е,1), 8 (е,2), 30 (е,3) мин

Результаты статистической обработки изображений для одной из зон образцов ткани для БЗ (а) и ИЗ (б) представлены на рис. 4.

Аналогичные зависимости  $\bar{T}(t)$  и  $(\bar{T}(t) \pm 3\sigma T(t))$  наблюдались и для других зон образцов ткани, что свидетельствует о хорошей повторяемости экспериментальных результатов. Поясним, что на рис.4 иллюстрируется временное поведение не стандартного отклонения  $\sigma T(t)$ , а его тройного значения  $3\sigma T(t)$ . Такой выбор размаха отклонения ( $\pm 3\sigma T(t)$ ) от среднего  $\bar{T}(t)$  обусловлен тем, что согласно статистическому закону «трех вторых» (3/2) в интервал ( $\pm 3\sigma T(t)$ ) входит 95% числовых значений рассматриваемой выборки. То есть, в любой момент времени  $t$  95% пикселей изображения с различными значениями  $T(t)$  находится в пределах от  $(\bar{T}(t) + 3\sigma T(t))$  до  $(\bar{T}(t) - 3\sigma T(t))$ .

Из рис.4а видно, что среднее по площади зоны образца значение оптического пропускания возрастает – сенсibilизированная БЗ жировая ткань просветляется. Действительно, за время эксперимента (120 мин) величина коэффициента пропускания  $\bar{T}$  увеличилась на  $\Delta \bar{T} = 0,68 - 0,50 = 0,18$ . В то же время «размах» тройного значения стандартного отклонения  $3\sigma T(t)$  уменьшился на  $\Delta(3\sigma T) = (2 \times 3\sigma T(t=120)) - (2 \times 3\sigma T(t=0)) = 0,27 - 0,55 = -0,28$ , или иначе, в  $(2 \times 3\sigma T(t=0)) / (2 \times 3\sigma T(t=120)) \approx 2$  раза, что свидетельствует о преобразовании жировой ткани в оптически однородную среду. Механизм этого явления отмечен выше во введении и подробно описан в работах [17, 18].

В отличие от применения БЗ сенсibilизация жировой ткани ИЗ с соответствующим селективным облучением не приводит к общему просветлению по всему полю наблюдения. Действительно, из рис.4б видно, что за время наблюдения (40 мин) изменение среднего по изображению значения коэффициента пропускания  $\Delta \bar{T}$  значительно меньше самой величины  $\bar{T}$ :

$\bar{T} \pm \Delta \bar{T} = 0,5 \pm 0,01$ . Это свидетельствует о том, что за время наблюдения (40 мин) среднее по площади пропускание образца жировой ткани остается практически постоянным. В то же время, легко видеть, что размах утроенного стандартного отклонения  $3\sigma T(t)$  со временем сужается:  $\Delta(3\sigma T) = (2 \times 3\sigma T(t=40)) - (2 \times 3\sigma T(t=0)) = 0,18 - 0,55 = 0,37$ , или иначе, в  $(2 \times 3\sigma T(t=0)) / (2 \times 3\sigma T(t=40)) \approx 3$  раза. Сравнение величин размаха стандартных отклонений для БЗ и ИЗ показывает, что сенсibilизированная ИЗ жировая ткань трансформируется в оптически однородную среду более эффективно и с большей скоростью. При этом общая тенденция по уменьшению яркости первоначально светлых участков (верхние кривые рис. 4) и повышения яркости первоначально темных участков (нижние кривые) изображения характерна для обоих рассматриваемых случаев. Что говорит о том, что темные участки просветляются, а светлые – затемняются с течением времени, с одной лишь разницей, что при использовании ИЗ не наблюдается роста общего пропускания образцов.

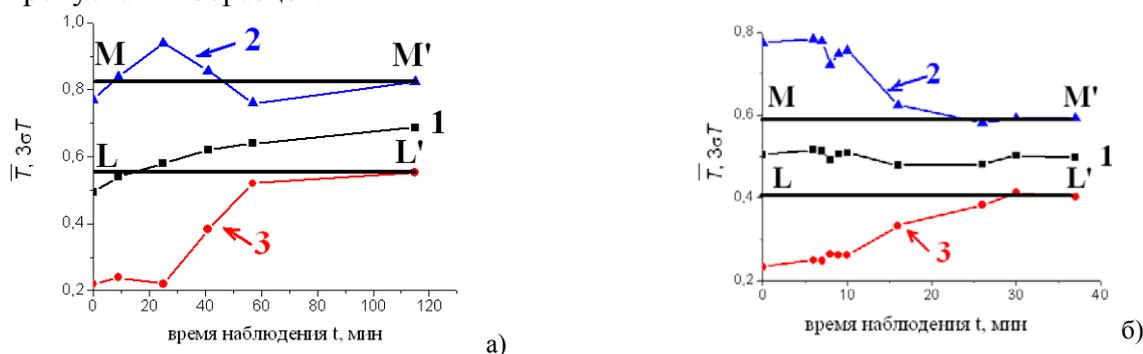


Рис. 4. Зависимости среднего значения оптического пропускания  $\bar{T}$  (1) и тройных величин его стандартных отклонений  $3\sigma T$  (2,3) от времени наблюдения  $t$  для сенсibilизированных БЗ (а) и ИЗ (б) и облученных образцов жировой ткани

Обнаруженные явления можно объяснить следующим образом. В обоих случаях имеет место липолиз, обусловленный образованием временных пор в цитоплазматических мембранах адипоцитов в результате стресса, вызванного фотодинамическим воздействием [20, 23, 24]. Сквозь образованные поры содержимое жировых клеток частично поступает в межклеточное пространство, что приводит к выравниванию показателей преломления межклеточной жидкости и самой клетки и соответственно уменьшению рассеяния света. Отметим, что показатель преломления жировой ткани человека составляет  $n_{жс}=1.44$  [27], а показатель преломления межклеточной жидкости равен  $n_{м}=1.36$  [28]. Естественно, поступление содержимого клетки в межклеточное пространство, увеличивает ее показатель преломления. Трансформация жировой ткани в оптически более однородную снижает степень рассеяния света - однородные среды свет не рассеивают. В свою очередь, снижение светорассеяния уменьшает эффективность поглощения света сенсibilизатором, что также способствует просветлению среды.

Поскольку БЗ значительно поглощает свет в видимой области (рис.1), то «поглощающая» составляющая эффекта просветления оказывается существенной. В то же время ИЗ практически не поглощает видимый свет и, как результат, эффекты, связанные с уменьшением поглощения, относительно малы и уменьшение среднего по полю пропускания не происходит.

#### 4.2. Изучение механизма изменения оптических характеристик биообъекта на основании статистического моделирования.

В разделе 4.1. показано, что при селективном облучении сенсibilизированной БЗ жировой ткани одновременно наблюдаются два взаимосвязанных явления: а) выравнивание оптического пропускания образца жировой ткани по его площади и б) общее по площади просветление ткани. В случае использования ИЗ в качестве сенсibilизатора, характерным является лишь первый эффект.

Рассмотрим более подробно возможные механизмы образования неоднородностей оптического пропускания по образцу жировой ткани и характер выравнивания этих неоднородностей при липолизе. Для этого воспользуемся по-пиксельным статистическим

анализом изображений исследуемой ткани с различным уровнем оттенков серого от черного до белого (рис.2А и 2В), представляя их в рамках упрощенной модели в виде только трех градаций серого (рис.2Б и 2Г). С этой целью рассмотрим изображения отдельных жировых клеток, сенсibilизированных БЗ (рис.2А,а) и ИЗ (рис.2В,а), которые более детально представлены на рис.5. На рис.5а и 5б стрелками указаны области, которые можно отнести к «светлой», «серой» и «темной» зонам изображений. Обращает на себя внимание:

- «темная» зона на обоих рисунках связана в основном с межклеточным пространством, а в случае с БЗ еще и с неравномерностью «окраски» жировой ткани;
- наличие небольших «островков», соответствующих «светлым» зонам, могут объясняться двумя причинами: а) неравномерностью «окраски» жировой ткани, б) «волноводно-линзовым эффектом» на краю клетки, вблизи межклеточного пространства; особенно наглядно это проявляется для ИЗ (рис.5б), который в видимом диапазоне длин волн практически прозрачен;
- остальная часть изображений клеток может быть отнесена к зонам «серого» цвета.

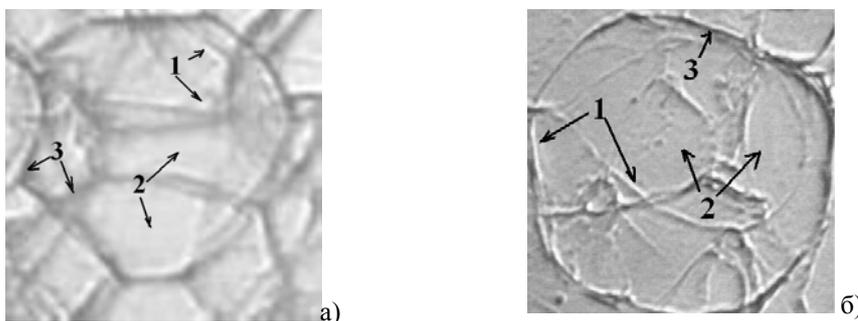


Рис. 5. Изображения клеток жировой ткани, сенсibilизированных: а) БЗ; б) ИЗ. Увеличение объектива 90×. Обозначения анализируемых зон: 1 – светлая зона, 2 – серая, 3 – темная.

Введенное понятие «волноводно-линзового эффекта» можно пояснить на примере отдельной клетки, например, эритроцита, а затем представить, что в образце жировой ткани мы имеем несколько слоев тесно соприкасающихся между собой клеток. На рис.6 приведено изображение эритроцита и кривая распределения яркости света, прошедшего сквозь клетку в направлении перпендикулярном плоскости изображения [26]. Известно, что в центральной части эритроцита толщина клетки примерно в два с половиной раза меньше, чем на его периферии. Тогда в соответствии с законом Бугера его центральная часть должна иметь несколько большую яркость, чем на периферии. Однако, на фото рис.6 мы наблюдаем обратную ситуацию – центральная часть клетки темнее. Это можно объяснить, если эритроцит представить как совокупность двух типов линз: центральная часть эритроцита подобна двояковогнутой рассеивающей линзе, а периферическая часть эритроцита подобна некоторой двояковыпуклой собирающей линзе. Ход лучей в такой оптической модели эритроцита позволяет понять наблюдаемое «затемнение» центральной части эритроцита и его «просветление» на периферии. Можно предположить, что нечто подобное происходит на периферии жировой клетки вблизи межклеточного пространства (рис.5). Если далее представить, что мы имеем многослойную структуру – это 3-5 слоев клеток для исследуемых образцов толщиной ~150 мкм [29, 30], тогда свет может канализироваться по этим состыкованным «линзам», которые представляют уже собой «линзовые волноводы» и проходить в виде узких пучков насквозь биоткани. Что хорошо наблюдается экспериментально в виде многочисленных ярких точек на изображении, поведение суммарной интенсивности которых описывается верхними кривыми рис. 4. В рамках предложенной модели логично представить, что если при липолизе жировых клеток межклеточное пространство ткани частично заполняется внутренним содержимым клеток, то среда становится оптически более однородной, а «волноводно-линзовый» эффект пропадает – эта зона клетки становится менее светлой, даже при отсутствии поглощения света сенсibilизатором (случай ИЗ).

Вполне очевидно, что три зоны («светлая», «серая» и «темная»), которые указаны на изображениях (рис.5), весьма условны. Например, степень серого оттенка «серой» зоны для жировой клетки, сенсibilизированной БЗ, существенно отличается от степени серого оттенка такой же зоны, но для случая сенсibilизатора ИЗ. Представленная на рис.5 градация зон является лишь иллюстративной, нужны количественные пределы, характерные для каждой из зон.

Представляется важным отметить, что при определении предельных значений оптического пропускания для каждой из зон клетки («темная», «серая», «светлая») целесообразно пользоваться понятием утроенного значения стандартного отклонения  $3\sigma T$ , т.к. эта величина легко определяется экспериментально для любого времени наблюдения  $t$  (рис.4). В то же время, как отмечалось в разделе 4.1, это понятие позволяет оценить поведение подавляющего (95%) числа точек (пикселей) изображения в зависимости от времени  $t$ .

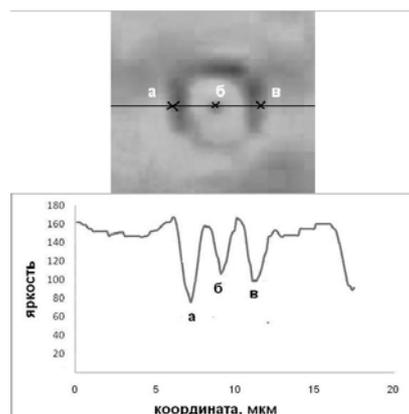


Рис. 6. Изображение эритроцита в проходящем свете и распределение яркости света  $B(x)$ , прошедшего сквозь клетку в направлении перпендикулярном плоскости изображения, вдоль оси  $x$ : линия а, б, в – прямая, вдоль которой определяется зависимость  $B(x)$ ; обозначения точек на кривой соответствуют тем же обозначениям, что и на изображении. Увеличение объектива микроскопа 40×

Из рис.2А и 2В видно, что к моменту  $t = 120$  мин (БЗ) или  $t = 40$  мин (ИЗ) в силу биологического действия, которое проявляется в виде изменения оптических свойств ткани, ее изображения приобретают однородный «серый цвет». Сравнение этих изображений с графиками рис.4 позволяют для БЗ за «серую» зону клетки принимать области, где величины оптического коэффициента пропускания  $T_{БЗ}$  находятся в пределах размаха  $\Delta T_{БЗ} = \Delta(2 \times 3\sigma T(t=120)) = 0,82 - 0,55 = 0,27$ , т.е.  $0,55 \leq T_{БЗ} \leq 0,82$ , эти пределы определяются постоянными, не зависящими от времени наблюдения (рис.4). При этом полагаем, что для  $t=0$  пределы  $0,22 \leq T_{БЗ} \leq 0,55$  соответствуют «темной» зоне, а  $0,82 \leq T_{БЗ} \leq 0,95$  – «светлой», в другие моменты времени  $t$  пределы для  $T_{БЗ}$  изменяются – они лежат между линией LL' и кривой 3 на рис.4. Или иначе: если в какие-либо моменты времени величины  $T_{БЗ}$  каких-либо точек изображения (соответствующих пикселей) лежат ниже линии LL', но до величин  $(\bar{T}_{БЗ}(t) - 3\sigma T(t))$  (кривая 3 рис.4), то эти точки изображения (пиксели) будем воспринимать как «темные», а если выше линии MM', но не выше  $(\bar{T}_{БЗ}(t) + 3\sigma T(t))$ , (кривая 2 рис.4) – «светлые». Зона, соответствующая «серому цвету» лежит между упомянутыми линиями.

Из рис.4 видно, что с течением времени  $t$  ширина «темной» зоны (расстояние между прямой LL' и кривой 3) убывает. Это означает, что яркость соответствующих пикселей увеличивается, точки изображения становятся светлее, число пикселей, соответствующих «черному» цвету убывает, они постепенно «преобразуются» в «серые». Аналогично с течением времени  $t$  ширина «светлой» зоны так же убывает (рис.4), уменьшается и число пикселей, которые соответствуют значениям  $T_{БЗ} \geq (\bar{T}_{БЗ}(t) + 3\sigma T(t))$ , «светлые» пиксели преобразуются в «серые».

Аналогичный анализ проведен и для сенсibilизации жировой ткани ИЗ. Здесь также пределы следуют из рис.4: за «серую» зону принимаются области клетки с  $T_{ИЗ}$  в пределах  $0,40 \leq T_{ИЗ} \leq 0,59$ , эти пределы инвариантны относительно времени инкубации образца, для  $t = 0$  «темная зона» -  $0,24 \leq T_{ИЗ} \leq 0,40$  и «светлая зона» -  $0,59 \leq T_{ИЗ} \leq 0,78$ .

С учетом вышеприведенных пределов для  $T_{БЗ}$ ,  $T_{ИЗ}$  и их зависимости от времени наблюдения  $t$  каждая из статистических выборок, соответствующих изображениям рис.2А и 2В,

были рассортированы на три части (для трех упомянутых зон: «светлой», «серой» и «черной»), причем каждой из трех сформированных выборок присваивалось определенное числовое значение. Таким образом, массивы, содержащие разнообразные значения  $T$  в пределах  $0 \leq T \leq 1$ , прообразовывались в массивы, содержащие лишь три числа: наименьшее соответствовало «темной» зоне, наибольшее – «светлой», а промежуточное – «серой». Эти массивы реконструированы на рис.2Б (БЗ) и рис.2Г (ИЗ). Из рисунков видно, каким образом происходит преобразование изображений в более однородные в зависимости от времени. Эти изображения (рис.2Б и 2Г) следует рассматривать как иллюстрацию принятой нами модели исследуемого процесса.

Динамика изменения количества пикселей, соответствующих «светлой», «серой» и «черной» зонам в зависимости от времени  $t$  для БЗ и ИЗ приведено на рис.7.

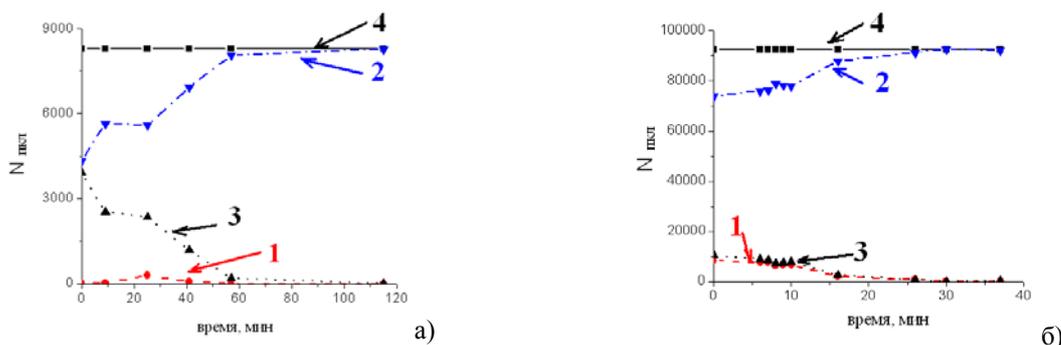


Рис. 7. Кинетика изменения количества пикселей для различных зон изображений рис.2А (сенсibilизатор БЗ) и рис. 2В (сенсibilизатор ИЗ). Обозначения: 1 – «светлая» зона, 2 – «серая», 3 – «темная» зона, 4 – сумма пикселей всех трех зон

Из рис.7 видно следующее.

1) Количество «светлых» зон 1 для БЗ незначительно, они практически не влияют на просветление сенсibilизированной БЗ жировой ткани. Принципиальное значение имеет «перекачка» пикселей из «темной зоны» 3 в «серую» 2, этот процесс и обуславливает просветление сенсibilизированной БЗ жировой ткани. Представляется, что малое количество «светлых» зон в пользу «темных» обусловлено прокраской клеток сенсibilизатором БЗ с сильным поглощением света в видимой области спектра.

2) При сенсibilизации жировой ткани ИЗ в начальный момент времени количество пикселей, относящихся к «светлой» и «темной» зонам оказалось практически равным, более того, скорости уменьшения их числа совпадают. Равенство количества этих пикселей обусловлено тем, что в силу слабого поглощения видимого света ИЗ окраска клеток этим сенсibilизатором не нарушает баланса между числом пикселей «светлой» и «темной» зон.

Представленная оптическая модель жировой клетки с разделением на три зоны с разными оптическими коэффициентами пропускания  $T$  позволила описать кинетику трансформации такой клетки в оптически однородную структуру и, как следствие, выравнивание  $T$  по площади ее изображения.

## 5. Заключение

На основе цифровой микроскопии видимого диапазона длин волн экспериментально показано, что характер изменения оптических характеристик селективно облученной жировой ткани различен для различных сенсibilизаторов. Среди оптических характеристик ткани авторами рассмотрены две взаимосвязанные: распределение оптического пропускания образца ткани и среднее по полю изображения просветление. Действительно, трансформация образца жировой ткани в оптически более однородную среду с одной стороны уменьшает степень светорассеяния, а, следовательно, поглощение света, а с другой стороны нивелирует «волноводно-линзовый» эффект, обусловленный структурой жировых клеток, составляющих биоткань. Показано, что выравнивание оптического пропускания по площади образца имело место как в

случае сенсibilизатора БЗ, так и ИЗ, однако среднее по полю просветление жировой ткани имело место лишь для БЗ.

Таким образом, можно заключить, что оптический отклик жировой ткани обусловлен эффективностью фотодинамического воздействия, приводящего к липолизу жировой ткани, последующему уменьшению рассеяния и деградации волноводно-линзового действия клеточных структур, а также снижению эффективности поглощения, что существенно для сенсibilизаторов, поглощающих в видимом диапазоне.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э.А. Генина, А.Н. Башкатов, В.И. Кочубей и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. №14. С. 63-67.
2. E.A. Genina, A.N. Bashkatov, V.V. Tuchin, in Book of Abstracts, 15th Ann. Int. Laser Physics Workshop (LPYS'06), Lausanne, Switzerland, July 24-28, 2006, P. 173.
3. E.A. Genina, A.N. Bashkatov, Yu.P. Sinichkin, et al. // J. Biomed. Opt. 2002. Vol.7. № 3. P. 471-477.
4. Г.А. Меерович, И.Г. Меерович, А.К. Волков, и др. // Росс. Биотерапевт. журнал. 2009. Т.8. №1. С. 21.
5. J. Jankun, L. Lilge, A. Douplik, et al. // J Urol. 2004. Vol.172. № 2. P. 739-43.
6. M.R. Austwick, J.H. Woodhams, V. Chalau, et al. // J. Innov. Opt. Health Sci. 2011. Vol.4. №2. P. 97-111.
7. M. Canpolat, J. R. Mourant // Appl. Opt. 2000. Vol.39. №.34. P. 6508-6514.
8. R. Darlenski, J. W. Fluhr // J. Biomed. Opt. 2012. Vol.18. №.6. P. 061208.
9. H. J. Cohen, C. F. Pieper, T. Harris, et al. // J. Gerontol. A Biol. Sci. Med. Sci. 1997. Vol.52. P. 201-208.
10. Тучин В.В. Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике. 2-е издание. М.: Физматлит, 2013. 811 с.
11. А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.И. Кочубей и др. // Оптика и спектроскопия. 2005. Т.99. №5. С.868-874.
12. A. Halpern, and M. C. Mancini // Obesity Reviews. 2003. Vol.4. P.25.
13. M. A. Trelles, and S. R. Mordon // Aesth. Plast. Surg. 2009. Vol.33. P.125.
14. A. V. Belikov, C. V. Prikhodko, and O. A. Smolyanskaya // Proc. SPIE. 2003. Vol.5066. P. 207.
15. А. Ленинджер Основы биохимии (Том 3), 1985, с. 761-763.
16. M. Wanner, M. Avram, D. Gagnon, et al. // Las. Surg. Med. 2009. Vol.41. P. 401-407.
17. V.V. Tuchin, I.Yu. Yanina, G.V. Simonenko // Proc. SPIE. 2009. Vol.7179. P.71790C-1-11.
18. V.V. Tuchin, G.B. Altshuler, I.Yu. Yanina, et al. // Proc. SPIE. 2010. Vol.7563. P. 75630V1-7.
19. I.Yu. Yanina, T.G. Orlova, V.V. Tuchin, et al. // Proc. SPIE. 2011. Vol.7887. P. 78870X-1-6.
20. В.А. Дубровский, Б.А. Дворкин, В.В. Тучин и др. // Цитология. 2011. Т.53. №5. С. 423-432.
21. В.А. Дубровский, И.Ю. Янина, В.В. Тучин // Биофизика. 2012. Т.57. №1. С. 115-119.
22. И.Ю. Янина, В.А. Дубровский, В.В. Тучин // Оптика и спектроскопия. 2013. Т.115. №2. С. 62-67.
23. V.A. Doubrovski, I. Yu. Yanina, V. V. Tuchin // Proc. SPIE. 2012. Vol. 8427. 8427-157.
24. V. A. Doubrovski, I. Yu. Yanina, V. V. Tuchin // Proc. SPIE. 2013. Vol. 8699. 86990C-1.
25. И.Ю. Янина, Г.В. Симоненко, В.И. Кочубей и др. // Оптика и спектроскопия. 2010. Т.109. №2. С. 247-255.
26. Ю.А. Ганилова, А.А. Долмашкин, В.А. Дубровский и др. // Оптика и спектроскопия. 2013. Т.115. №2. С. 68.
27. V. V. Tuchin, Optical Clearing of Tissues and Blood, Vol. PM154, SPIE Press, Bellingham, WA, USA, 2006.
28. В. В. Тучин, А. Н. Башкатов, Э. А. Генина и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. №12. С. 10-14.
29. I.Yu. Yanina, N.A. Trunina, V.V. Tuchin // J. Innov. Opt. Health Sci. 2013. Vol. 6 (2) 1350010-1-7.
30. I.Yu. Yanina, N.A. Trunina, V.V. Tuchin // J. Biomed. Opt. 2013. Vol. 18(11), 111407-1-9.

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ РЕАКЦИЙ АГГЛЮТИНАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ, УСИЛЕННЫХ СТОЯЧЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ВОЛНОЙ

*В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева*

*Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Россия*

Настоящая работа посвящена изучению особенностей применения ранее предложенного акусто-оптического метода определения групповой принадлежности крови человека для обеих компонент перекрестного метода типирования крови. Проведен поиск оптимальных условий для агглютинации эритроцитов с целью повышения разрешения разрабатываемого акусто-оптического метода определения группы крови перекрестным образом. Показано, что оптимальные условия для прямого метода анализа не всегда совпадают с подобными условиями для обратного. Результаты исследования могут быть использованы при разработке прибора для инструментального определения групповой принадлежности крови человека.

## 1. Введение

Автоматизация определения группы крови человека по системе ABO и Rh (системе резус) является актуальной задачей в связи большой частотностью этого вида лабораторного теста. Фирмами выпускаются различные модификации приборов такого рода, например:

Таблица 1

Наименование прибора	Фирма	Страна
Galileo Echo™	ImmucorGamma	США
PK7200® Automated Microplate System	Olympus Diagnostics	Япония
TANGO Benchtop Blood Bank Analyzer		
ORTHO AUTOVUE Innova/Ultra System	Ortho-Clinical Diagnostics Johnson & Johnson company	США
ORTHO ProVue™ Automated BloodBank Instrument		
Automatic analyzer WADiana Compact	Diagnostic Grifols S.A.	Испания
Auto Analyzer	Technicon Instrument Corporation	США
Groupamatic	Centre National de Transfusion	Франция
Haemotyper	Tecan	Швейцария

В то же время существует немало теоретических и экспериментальных работ, направленных на усовершенствование имеющихся и разработку новых принципов конструирования подобных устройств, например, [1-9]. Одной из основных проблем, решаемых авторами, является повышение «разрешающей способности» (разрешение) разрабатываемого метода определения группы крови. Напомним, что под разрешающей способностью обычно понимают отношение измеряемого сигнала  $B_+$ , соответствующего положительной реакции агглютинации (эритроцитарные агглютинаты образуются), к уровню сигнала  $B_-$  для отрицательной реакции агглютинации (формирование агглютинатов отсутствует). Очевидно, что увеличение разрешающей способности  $K = B_+/B_-$  повышает надежность определения группы крови. Чрезвычайно важно отметить, что ошибка в определении группы крови образца должна исключаться абсолютно, единственное послабление прибору – в некоторых случаях он может не определить группу крови анализируемой пробы.

С целью повышения разрешения оптических методов регистрации реакции агглютинации эритроцитов в [10] было предложено использовать действие стоячей ультразвуковой (УЗ) волны на смесь «кровь-сыворотка-физиологический раствор». При облучении раствора такой смеси ультразвуком «кровь-сыворотка-физиологический раствор» в кювете образуется стоячая УЗ волна, которая приводила к группировке эритроцитов и их комплексов в области узлов. В результате раствор клеток крови расслаивался с пространственным периодом, равным половине ультразвуковой длины волны ( $\lambda/2$ ). Сближение эритроцитов в узловых областях приводит к увеличению вероятности их взаимодействия, а следовательно, агглютинации при положительной реакции. При этом возрастают как скорость реакции агглютинации, так и размеры иммунных эритроцитарных комплексов и, как результат, скорость седиментации агглютинатов при выключении УЗ генератора (окончание эффекта левитации эритроцитов и агглютинатов). Оптически исследуемая среда становится более прозрачной.

При отрицательной реакции агглютинации эритроциты также группируются в узловых областях, формируются «неспецифические» агрегаты, которые рассыпаются на отдельные эритроциты при выключении ультразвука. Естественно, скорость оседания «свободных» эритроцитов значительно ниже, чем агглютинатов, среда длительное время остается мутной. Различие в величине коэффициента пропускания исследуемых образцов для положительной и отрицательной реакций соответственно несет информацию о том, состоялась реакция агглютинации или нет, что используется для определения группы крови образца. По-видимому можно говорить о создании нового, акусто-оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов, а, следовательно, определения группы крови. Этот метод основан на сочетании

действия ультразвука на реакционную смесь «кровь-сыворотка» с оптическим ее зондированием. Детально механизм взаимодействия смеси «кровь-сыворотка» с ультразвуком рассмотрен в [11,12]. Регистрация укрупненных с помощью ультразвука агглютинатов методом проточной цитометрии осуществлена в [13,14], а с использованием явления седиментации в [15-17].

Следует отметить, что в работах [11-17] исследовалась агглютинация эритроцитов лишь на основе прямого метода – взаимодействие эритроцитов донорской крови со стандартной сывороткой. Известно, что в реальном типировании крови для обеспечения надежности используется «перекрестный» метод (кросс-метод), т.е. прямой метод анализа дополняется обратным - взаимодействием плазмы донорской крови со стандартными эритроцитами. Можно предположить, что применение обратного метода типирования крови потребует нахождения специфических по отношению к прямому оптимальных условий, при которых разрешающая способность акусто-оптического метода определения группы крови максимальна. Задача настоящей работы – выявление оптимальных условий для агглютинации эритроцитов с целью повышения разрешения разрабатываемого акусто-оптического метода определения группы крови перекрестным образом.

## 2. Объект исследования, технология пробоподготовки, техника экспериментов

### 2.1. Общие сведения о биообъекте, пробоподготовке и технике экспериментов

В качестве объекта исследования выступала донорская кровь, стандартные агглютинирующие сыворотки и стандартные эритроциты. Независимо от вида перекрестного анализа типа крови, донорская кровь подвергалась центрифугированию и разделению на фракции: плазма и эритроцитарная масса. При проведении экспериментов прямой регистрации агглютинации эритроцитов приготавливалась трехкомпонентная смесь, состоящая из исследуемых эритроцитов, стандартной сыворотки и физиологического раствора. В случае обратной реакции агглютинации смесь включала в себя плазму того же образца крови, соответствующую порцию стандартных эритроцитов и физиологический раствор. При этом в обоих случаях с целью оптимизации соотношений компонент смеси их величины экспериментально варьировались.

Сразу после приготовления смеси каждая проба подвергалась воздействию стоячей ультразвуковой волны. Кювета с исследуемой смесью располагалась на пьезопреобразователе, волна ориентировалась в вертикальном направлении. Для возбуждения пьезокерамического преобразователя использовался генератор ГЗ-112/1 с усилителем, а его выходное напряжение контролировалось осциллографом С1-79. Генератор настраивался резонансно по отношению к преобразователю  $\nu=2,25$  МГц, а его выходное напряжение, подаваемое на пьезокерамику, не превышало 15 В, что обеспечивало ультразвуковое действие на эритроциты без их гемолиза. Время действия ультразвука во всех экспериментах разделов 2.2-2.5 оставалось неизменным и составляло 60 секунд, время последующей инкубации образца для всех экспериментов составляло 1,5 минуты.

Биообъект зондировался коллимированным излучением светодиода типа LXHL-G1S, спектр которого соответствовал спектру поглощения гемоглобина в зеленой области (рис. 1).

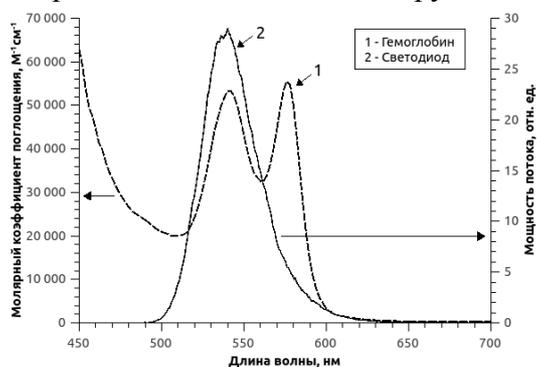


Рис.1. Спектры: 1 – поглощения гемоглобина (левая ось ординат); 2 – излучения светодиода (правая ось ординат)

Из рис. 1 видно, что спектр излучения светодиода совпадает с одним из максимумов спектра поглощения гемоглобина в зеленой области. Режим питания светодиода типа LXHL-G1S: напряжение 3В, сила тока 0,3 А

В момент выключения ультразвука включалась CCD и в течение 1,5 минут снималось видео оседания агглютинатов. Типичные фотографии засветки кюветы для положительной и отрицательной реакций агглютинации эритроцитов представлены на рис.2.



Рис.2. Типичные фотографии засветки кюветы в зеленом канале RGB с исследуемым раствором для: а) положительной и б) для отрицательной реакций агглютинации эритроцитов. Прямоугольником выделены зоны статистической обработки экспериментальных результатов

Луч, прошедший исследуемый раствор, поступал на полихромную веб-камеру Logitech-Quick Cam, подключённую к ПК. Регистрировались видео изображения процесса УЗ зондирования биообъекта и последующего процесса седиментации эритроцитов и/или их иммунных комплексов. Из полученных видеофайлов выбирались изображения, соответствующие выбранному времени оседания (во всех пробах оно составляло 1,5 минуты), которые затем раскладывались на три цветовых канала RGB. В G (зеленом) канале для каждого изображения рассчитывалась средняя яркость пиксела  $B$  (brightness) по заданной области (рис. 2). Средняя яркость  $B$  являлась мерой, которая отображала процессы, происходящие в биообъекте, при положительной или отрицательной реакции агглютинации для разных условий экспериментов.

Эксперименты с кровью предварялись проверкой линейности световой характеристики веб-камеры – зависимости яркости CCD камеры  $B$  от мощности падающего на нее светового потока  $P$ , определяемого с помощью калиброванного фотоприемника “Newport Power Meter 1815-c”. С этой целью на пути светового пучка поочередно устанавливались стандартные нейтральные светофильтры с различными коэффициентами пропускания и измерялись соответствующие уровни мощность  $P$ . Эти же световые потоки регистрировались с помощью испытуемой камеры с последующей оцифровкой результата  $B$ . Световая характеристика фото камеры  $B(P)$  была аппроксимирована следующей функцией

$$B(P) = 255 \times (1 - \exp(-21,34125 \times P)). \quad (1)$$

Найденная функция  $B(P)$  преобразовывалась в зависимость  $P(B)$

$$P(B) = (-1/21,34125) \times \ln(1 - B/255), \quad (2)$$

график которой в дальнейшем служил калибровочной кривой.

Результаты дальнейших измерений обрабатывались математически с учетом зависимости (2). Такой подход расширяет динамический диапазон регистрируемых световых потоков. Действительно, проведение экспериментов с использованием всей световой характеристики  $B(P)$  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, часто оказывается невозможным заранее предусмотреть, чтобы световые потоки, зондирующие биообъект, были в пределах линейности световой характеристики CCD камеры.

## 2.2. Методика экспериментов по оптимизации разведения сыворотки (прямой метод)

Центрифугированию подвергались образцы крови и III(B) группы (3000 обор/мин, 5 минут). Плазма отбиралась для дальнейших экспериментов по оптимизации обратного метода

типирования крови, а эритроцитарная масса использовалась для приготовления трехкомпонентных смесей «эритроцитарная масса-стандартная агглютинирующая сыворотка-физиологический раствор» для определения оптимальной концентрации сыворотки в растворе. Во всех образцах объемная доля эритроцитарной массы оставалась неизменной и составляла 1/55 часть (1,82%). Это значение было выбрано на основе результатов предварительных экспериментов. Затем эритроцитарная масса разводилась физиологическим раствором в 5 раз. Таким образом, разбавленная эритроцитарная масса составляла 1/11 (9,09%) часть раствора. Оставшиеся 10 частей раствора приходились на смесь стандартной сыворотки и физиологического раствора. Разбавление сыворотки физиологическим раствором варьировалось от неразбавленной сыворотки до разведения 1:39, когда на 1 часть сыворотки приходилось 39 частей физиологического раствора. Таким образом, объемная концентрация сыворотки варьировалась в пределах 2-91%. Объем кюветы составлял 2800 мкл, толщина зазора 5 мм. Для получения положительной реакции агглютинации эритроцитов использовалась стандартная сыворотка II(A) группы крови, а для получения отрицательной реакции сыворотка III(B) группы крови. Обработка результатов этого и последующих разделов проводилась согласно разделу 2.1.

### *2.3. Методика экспериментов по оптимизации разведения плазмы исследуемой крови (обратный метод)*

Эксперименты данного типа требуют довольно большого количества плазмы крови одной группы. Поэтому центрифугированию подвергались по пять образцов крови II(A) или III(B) групп (3000 обор/мин, 5 минут). Затем в каждой пробе крови отобралось по 2 мл плазмы и образцы плазмы одной группы, но разных доноров смешивались для проведения дальнейших экспериментов. Во всех образцах смеси «плазма-стандартные эритроциты-физраствор» объемная доля стандартных эритроцитов оставалась неизменной и составляла, как и в случае прямого метода для разбавленной эритроцитарной массы, 1/11 часть (9,09%). Это значение было выбрано на основе результатов предварительных экспериментов. Таким образом, оставшиеся 10 частей приходилось на смесь плазмы донора и физиологического раствора. Разбавление плазмы физиологическим раствором варьировалось от неразбавленной плазмы до разведения 1:39, когда на 1 часть плазмы приходилось 39 частей физиологического раствора. Таким образом, объемная концентрация плазмы варьировалась в пределах 2-91%. Объем кюветы составлял 2800 мкл, толщина зазора – 5 мм. В опытах со II(A) группой крови для получения положительной реакции агглютинации эритроцитов использовались стандартные эритроциты III(B) группы, а для контрольной отрицательной реакции II(A) группы; в опытах с III(B) группой крови – наоборот.

### *2.4. Методика экспериментов по оптимизации разведения эритроцитов (прямой метод)*

Образец крови III(B) группы был центрифугирован (3000 обор/мин, 5 минут). Плазма затем была отобрана для дальнейших экспериментов по оптимизации обратного метода. Полученная эритроцитарная масса использовалась, как и в разделе 2.2, для составления трехкомпонентных смесей. Объемная концентрация агглютинирующей сыворотки ( $C_{сыв}$ ) оставалась неизменной для всей серии опытов и составляла 18%. Это значение было выбрано в качестве оптимального по результатам раздела 2.2. Отношение «эритроцитарная масса:стандартная сыворотка» варьировалось от 1:5, (когда на одну часть эритроцитарной массы приходилось 5 частей стандартной сыворотки) до 1:85. Таким образом, объемная доля эритроцитарной массы варьировалась в пределах 0,2-3,6 %. Объем кюветы составлял 2800 мкл, толщина зазора – 5 мм. Для получения положительной реакции агглютинации эритроцитов использовались стандартная сыворотка II(A) группы, а для контрольной отрицательной реакции III(B) группы.

### *2.5. Методика экспериментов по оптимизации разведения раствора стандартных эритроцитов (обратный метод)*

Для нахождения оптимальной степени разведения раствора стандартных эритроцитов центрифугировались пять образцов крови III(B) группы (3000 обор/мин, 5 минут). Затем от каждого образца было отобрано по 2 мл плазмы для дальнейших экспериментов. Во всех пробах объемная концентрация исследуемой плазмы ( $C_{пл}$ ) оставалась неизменной и составляла 18%. Это значение было выбрано в качестве оптимального по результатам экспериментов раздела 2.3.

Количество стандартных эритроцитов изменялось от равного количеству исследуемой плазмы (разведение 1:1) до разведения 1:17, когда на одну часть стандартных эритроцитов приходилось 17 частей исследуемой плазмы. Объем кюветы составлял 2800 мкл, толщина зазора – 5 мм. Для получения положительной реакции агглютинации эритроцитов использовались стандартные эритроциты II(A) группы, а для контрольной отрицательной реакции III(B) группы.

#### *2.6. Методика экспериментов по оптимизации времени ультразвукового облучения биообъекта.*

Оптимизация времени УЗ действия проводилась как для прямого, так и для обратного метода регистрации реакции агглютинации. Образцы крови II(A) или III(B) группы были центрифугированы (3000 обор/мин, 5 минут). Для проведения экспериментов по оптимизации обратного метода, из пяти образцов плазмы одной группы крови, но разных доноров, отбиралось по 2 мл плазмы, которые затем смешивались для проведения эксперимента. Для прямого метода во всех пробах использовалось одно и то же разведение, выбранное оптимальным на основе результатов разделов 2.2 и 2.4. В этом разведении соотношение объемов исследуемой эритроцитарной массы к сыворотке составляло 1:15, при этом объемная концентрация эритроцитарной массы составляла 1,2 %, а объемная доля стандартной агглютинирующей сыворотки 18 %. Для обратного метода во всех пробах также использовалось одно и то же разведение, выбранное в качестве оптимального по результатам разделов 2.3 и 2.5. В этом разведении соотношение объемов раствора стандартных эритроцитов и исследуемой плазмы составляло 1:3, при этом объемная доля раствора стандартных эритроцитов составляла 6 %, а объемная концентрация исследуемой плазмы 18 %. Объем кюветы составлял 2800 мкл, толщина зазора – 5 мм. Отрицательная и положительная реакции наблюдались всегда для одного и того же образца. Для получения положительной реакции агглютинации эритроцитов в случае прямого метода использовалась стандартная агглютинирующая сыворотка II(A) группы для эритроцитарной массы III(B) группы крови, а для контрольной отрицательной реакции сыворотка III(B) или II(A) группы крови соответственно. Для обратного метода для получения положительной реакции агглютинации для плазмы III(B) группы крови использовались стандартные эритроциты II(A) группы, а для плазмы II(A) группы крови – стандартные эритроциты III(B) группы крови. Для контрольной отрицательной реакции стандартные эритроциты III(B) или II(A) группы соответственно. Сразу после приготовления для обоих методов проба подвергалась воздействию стоячей ультразвуковой волны. Время воздействия варьировалось от 10 секунд до 3 минут. Затем в течение 1,5 минут снималось видео оседания агглютинатов.

### **3. Экспериментальные результаты, обсуждение**

Оптимизация разведения сыворотки в прямом методе и плазмы исследуемой крови в обратном методе при постоянстве содержания стандартных эритроцитов осуществлялась по методике разделов 2.2 и 2.3. Экспериментальные результаты иллюстрируются рис. 3 и 4.

Из рис. 3 легко видеть, что оптимальное значение концентрации стандартной агглютинирующей сыворотки в прямом методе варьируется в диапазоне 10÷40 (%). Полученный результат можно трактовать следующим образом. При сильном разведении сыворотки (концентрация ниже 10%) содержание агглютининов не достаточно для склеивания (агглютинации) максимально возможного числа эритроцитов. В то же время при чрезмерных разведениях сыворотки (концентрация более 40%) агглютининов оказывается слишком велико. Аналогичные рассуждения можно провести в отношении обратного метода регистрации, для которого оптимальные пределы разведения исследуемой плазмы составляют 10÷40(%).

Эксперименты по нахождению оптимального разведения эритроцитарной массы (в прямом методе) и раствора стандартных эритроцитов (в обратном методе) при постоянстве степени разведения стандартной агглютинирующей сыворотки и исследуемой плазмы соответственно осуществлялись по методикам разделов 2.4 и 2.5. Результаты показаны на рис. 5 и 6. Напомним, что степень разведения как стандартной сыворотки, так и исследуемой плазмы составляла 18%, что лежит в пределах диапазона оптимальных значений этих величин, полученных в предыдущих экспериментах, а также соответствует максимумам величины  $K$  на рис. 3 и 4 соответственно.

Из рис.5 видно, что оптимальными степенями разведения эритроцитарной массы для прямого метода являются величины в пределах  $0,5 \div 2$  (%). Полагаем, что трактовка результатов рис.5 может быть подобной трактовке результатов, изображенных на рис. 3 и 4. Для обратного метода результаты демонстрирует рис. 6. Оптимальное значение степени разведения раствора стандартных эритроцитов лежит в пределах  $4 \div 14$  (%). Результаты для прямого метода, изображенные на рис. 6 близки к результатам, например [11,12,17].

Нахождение оптимального времени действия ультразвука на исследуемый биообъект, как для прямого, так и для обратного методов регистрации агглютинации эритроцитов осуществлялось по методике раздела 2.6.

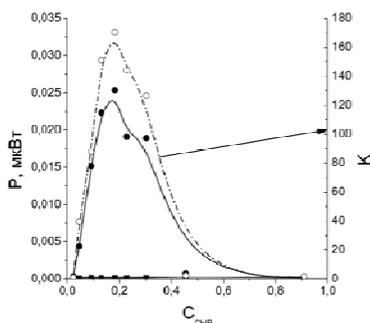


Рис.3. Зависимость мощности регистрируемого светового потока P от объемной доли стандартной сыворотки для положительной P<sub>+</sub> и отрицательной P<sub>-</sub> реакций агглютинации, а также величины разрешения K:

●-●-● – P<sub>+</sub>; ■-■-■ – P<sub>-</sub>; ○-○-○ – K

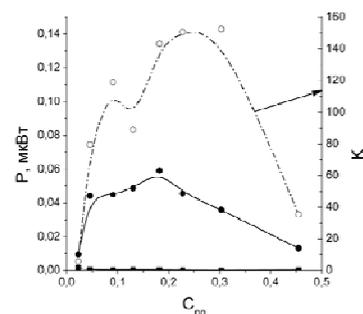


Рис.4. Зависимость мощности регистрируемого светового потока P от объемной доли исследуемой плазмы для положительной P<sub>+</sub> и отрицательной P<sub>-</sub> реакций агглютинации, а также величины разрешения K:

●-●-● – P<sub>+</sub>; ■-■-■ – P<sub>-</sub>; ○-○-○ – K

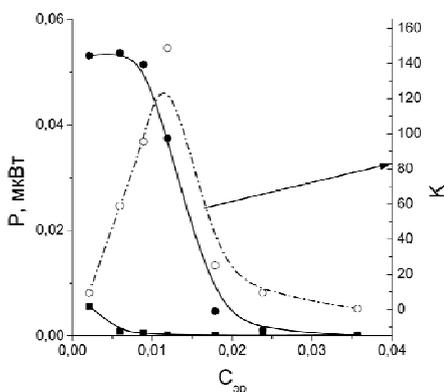


Рис. 5. Зависимость мощности регистрируемого светового потока P от объемной доли исследуемой эритроцитарной массы для положительной P<sub>+</sub> и отрицательной P<sub>-</sub> реакций агглютинации, а также величины разрешения K:

●-●-● – P<sub>+</sub>; ■-■-■ – P<sub>-</sub>; ○-○-○ – K

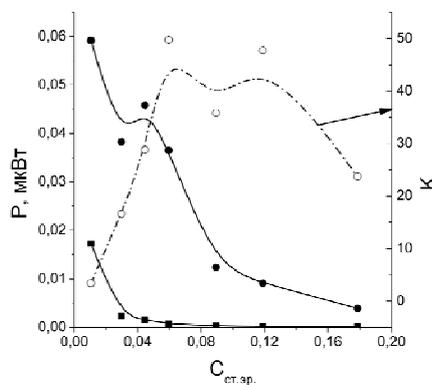


Рис.6. Зависимость мощности регистрируемого светового потока P от объемной доли раствора стандартных эритроцитов для положительной P<sub>+</sub> и отрицательной P<sub>-</sub> реакций агглютинации, а также величины разрешения K:

●-●-● – P<sub>+</sub>; ■-■-■ – P<sub>-</sub>; ○-○-○ – K

Экспериментальные результаты отражены на рис. 7 и 8. Из рисунков видно, что оптимальное значение времени воздействия ультразвуком лежат в интервале от 30 до 120 с для прямого метода и от 60 до 120 с для обратного метода регистрации реакции агглютинации. При больших временах разрешение K падает в основном за счет возрастания мощности сигнала P<sub>-</sub>, что объясняется следующим образом. При больших временах действия эритроциты в узлах стоячей УЗ волны даже в случае отсутствия агглютинации образуют сравнительно прочные агрегаты и при выключении ультразвука эти агрегаты седиментируют, а среда просветляется.

Сводная таблица 2 демонстрирует оптимальные режимы акусто-оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов перекрестным методом.

#### 4. Заключение

Эксперименты позволяют сделать следующие выводы.

- 1) Найдены оптимальные условия для обеих компонент перекрестного метода типирования крови. При этом оптимальные условия для прямого метода анализа не всегда совпадают с подобными условиями для обратного.
- 2) Анализ и сопоставление прямого и обратного подходов кросс-метода типирования крови является дальнейшим этапом в разработке акусто-оптического метода определения группы крови.

Результаты исследования могут быть использованы при разработке прибора для инструментального определения групповой принадлежности крови человека.

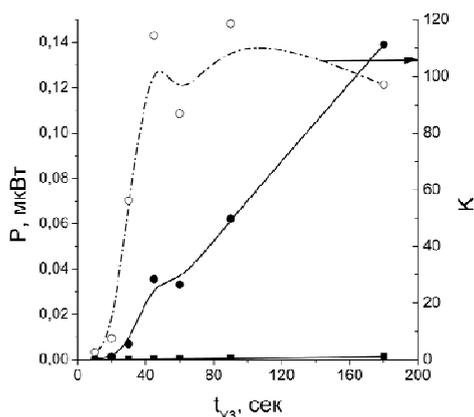


Рис.7. Зависимость мощности регистрируемого светового потока  $P$  от времени воздействия УЗ для найденного оптимального разведения (прямой метод) для положительной  $P_+$  и отрицательной  $P_-$  реакций агглютинации, а также величины разрешения  $K$ :  
 ●-●-● –  $P_+$ ; ■-■-■ –  $P_-$ ; ○-○-○ –  $K$

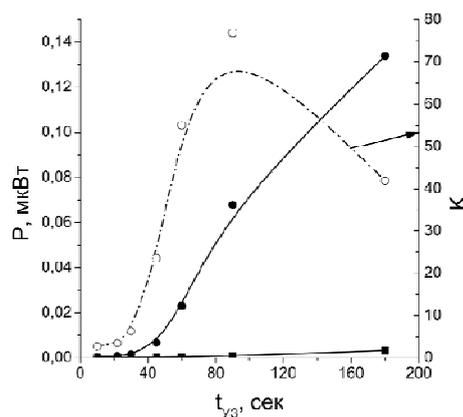


Рис.8. Зависимость мощности регистрируемого светового потока  $P$  от времени воздействия УЗ для найденного оптимального разведения (обратный метод) для положительной  $P_+$  и отрицательной  $P_-$  реакций агглютинации, а также величины разрешения  $K$ :  
 ●-●-● –  $P_+$ ; ■-■-■ –  $P_-$ ; ○-○-○ –  $K$

Таблица 2.

Прямая реакция		Обратная реакция	
$t_{уз}$	30÷120 сек	$t_{уз}$	60÷120 сек
$t_{инк}$	60÷90 сек	$t_{инк}$	60÷90 сек
$C_{эр}$	0,5÷2 (%)	$C_{ст. эр.}$	4÷14 (%)
$C_{сыв}$	10÷40 (%)	$C_{пл}$	10÷40(%)
Оптимальное соотношение «сыворотка-эритроциты»	15:1÷5:1	Оптимальное соотношение «плазма-ст. эритроциты»	4:1÷2:1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G.N. Vyas et al. (San Francisco, CA), Simultaneous human ABO and RH(D) blood typing or antibody screening by flow cytometry, United States Patent 5,776,711 July 7, 1998.
2. P. Sturgeon // Immunohematology 2001. Vol. 17. P.4.
3. T.R. Kline, M.K. Runyon, M. Pothiwala, et al. // Anal Chem. 2008. Vol. 80. № 16. P. 6190-7.
4. I. Muranyi et al. (Budapest, HU), Blood typing apparatus, United States Patent 4533638, US Patent Issued on August 6, 1985
5. R.A. Steven 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.
6. J.B. Lambert A miniaturized device for blood typing using a simplified spectrophotometric approach, a thesis submitted to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2006.
7. P. Moncharmont, A. Plantier, V. Chirat, D. Rigal // Immunohematology. 2003. Vol. 19. № 2. P.54-6.

8. Dennis Goldfinger, et al. (Encino, CA), Portable blood typing apparatus and method. United States Patent 4650662, US Patent Issued on March 17, 1987
9. C.F. Battrell, et al., Microfluidic apparatus and methods for performing blood typing and crossmatching. United States Patent, Patent application number: 20100112723, Publication date: 05/06/2010
10. А.Н. Алипов, В.З. Ванинский, Л.Б. Денисов и др. Способ определения реакции агглютинации Авторское свидетельство изобретения. №1683760, приоритет от 04.06.1987, опубликовано Бюл. №38 от 30.10.1991.
11. V.A. Doubrovski, K.N. Dvoretzki // *Ultrasound in Medicine & Biology*. 2000. Vol. 26. № 4. С. 655.
12. В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий, А.Э. Балаев // *Акустический журнал*. 2004. Т. 50. № 2. С. 184.
13. Yu. A. Ganilova, V.A. Doubrovski, I. V. Zabenkov, // *Proc.SPIE*. 2011. Vol .7999. P.799903.
14. В.А. Дубровский, Ю.А. Ганилова, И.В. Забенков // *Оптика и спектроскопия*. 2012. принята в печать.
15. В. А. Дубровский, А. А. Долмашкин *Оптика и спектроскопия*. 2010. Т. 109. № 2. С.1346-50.
16. В.А. Дубровский, А.А. Долмашкин // *Медицинская техника*. 2012. №2. С. 24-30.
17. А.А. Долмашкин, В.А. Дубровский, И.В. Забенков // *Квантовая электроника*. 2012. Т.42. №5. С.409-417.

## СРАВНЕНИЕ ТУРБОДИМЕТРИЧЕСКОГО И МИКРОСКОПИЧЕСКОГО МЕТОДОВ РЕГИСТРАЦИИ АГГЛЮТИНАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ IN VITRO

*В.А. Дубровский, И.В. Забенков, М.Ф. Медведева, С.О. Торбин  
Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Россия*

Предложен метод цифровой микроскопии для анализа крови человека.

### 1. Введение

Определение группы крови по системе АВ0 или Rh (системе резус) является одним из наиболее часто используемых тестов лабораторной диагностики. Например, в США ежегодно проводится от 150 до 200 млн подобных тестов в центрах по переливанию крови.

[1]. Учитывая соотношение населения России и США можно полагать, что в нашей стране количество тестов по типированию крови приближается к 100 млн в год. Естественно, такая частотность тестирования крови на групповую принадлежность требует создания специальной аппаратуры, автоматов для определения группы крови, например [2-10].

К сожалению, вынуждены констатировать, что по сведениям, которыми мы располагаем, отечественные приборы, автоматы для определения групп крови к настоящему времени отсутствуют. Это делает любые разработки данного направления актуальными.

Одной из наиболее важных характеристик такого рода приборов является его разрешающая способность. Авторы различных работ определяют этот параметр по-разному [6,7, 11, 12]. Напомним, что под разрешающей способностью можно понимать отношение оптического сигнала  $P_+$ , соответствующего положительной реакции агглютинации (сыворотка иммунологически адекватна группе исследуемой крови – агглютинаты образуются), к уровню фото сигнала  $P_-$  для отрицательной реакции агглютинации (сыворотка не соответствует данной группе крови - агглютинаты не образуются) [11,12]. Очевидно, что увеличение разрешающей способности  $K = P_+/P_-$  повышает надёжность определения группы крови. Чрезвычайно важно отметить, что ошибка в определении группы крови образца должна исключаться абсолютно, единственное послабление прибору – в некоторых случаях он может не определить группу крови анализируемой пробы.

Один из способов повышения разрешающей способности прибора – использование стоячих ультразвуковых волн, предложенное в [13] и детально рассмотренное в [14,15]. Действительно, применение ультразвука приводит, в частности, к укрупнению формируемых агглютинатов, что облегчает их оптическую регистрацию независимо от наблюдаемых явлений: движение агглютинатов в потоке исследуемой жидкости [11] или их седиментация в кювете [12]. Сочетание ультразвукового действия на исследуемый биообъект с одновременным его зондированием световым излучением будем называть акусто-оптическим методом типирования крови.

Задача настоящей работы – анализ возможностей развития акусто-оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов с целью повышения надежности определения групповой принадлежности крови человека. В работе:

- 1) исследуются возможности метода цифровой фотографии для регистрации усиленной ультразвуком седиментации агглютинатов; оптическое зондирование биообъекта основано на турбидиметрии; проведено сравнение прямого и обратного методов перекрестного определения группы крови;
- 2) впервые предложено использование метода цифровой микроскопии для типирования крови человека;
- 3) проведено сопоставление экспериментальных результатов в типировании образцов крови на основе двух методов: турбидиметрического и метода цифровой микроскопии.

## 2. Объект исследования, технология пробоподготовки, техника экспериментов

Объектом исследования являлась донорская кровь всех четырех групп по системе АВ0, соответствующие агглютинирующие сыворотки (прямой метод типирования крови) и стандартные эритроциты (обратный метод). Образцы донорской крови подвергались центрифугированию (3000 обор/мин, 5 минут), затем эритроцитарная масса и плазма использовались для определения группы крови образца прямым и обратным методами соответственно. Комплекс предварительных экспериментов выявил оптимальные условия для наблюдения реакции агглютинации эритроцитов. Для прямого метода оптимальными являются: соотношение «стандартная сыворотка»/«исследуемые эритроциты» равное 17: 1, при условии, что эритроцитарная масса разбавляется физиологическим раствором в соотношении 1:78. В этом случае объемная доля эритроцитарной массы в растворе составляет 1,05 %, а объемная доля стандартной сыворотки - 17,8 %. Для обратного метода оптимальными являются: соотношение «исследуемая плазма»/«стандартные эритроциты» равное 4,4:1, при условии, что исследуемая плазма разводится физиологическим раствором в соотношении 1:4,3. При этом объемная доля исследуемой плазмы в растворе составляет 17,8 %, а объемная доля стандартных эритроцитов - 4,05 %. Для исследований использовалась кювета объемом 2800 мкл прямоугольной формы с внутренней толщиной зазора 5 мм.

Сразу после приготовления каждая проба подвергалась воздействию стоячей ультразвуковой волны. Кювета с исследуемой смесью располагалась на пьезопреобразователе, волна ориентировалась в вертикальном направлении. Для возбуждения пьезокерамического преобразователя использовался генератор ГЗ-112/1 с усилителем, а его выходное напряжение контролировалось осциллографом С1-79. Генератор настраивался резонансно по отношению к преобразователю  $\nu=2,25$  МГц, а его выходное напряжение, подаваемое на пьезокерамику, не превышало 15 В, что обеспечивало ультразвуковое действие на эритроциты без их гемолиза.

Предварительные эксперименты позволили подобрать оптимальное время действия ультразвука на смесь «стандартная сыворотка-исследуемые эритроциты-физиологический раствор» - 60 с. Это же время использовалось и для смеси «исследуемая плазма-стандартные эритроциты-физиологический раствор».

### 2.1 Турбидиметрия.

Действие стоячей ультразвуковой волны приводило к группировке эритроцитов в ее узлах, взвесь эритроцитов расслаивалась, эритроциты и их агглютинаты левитировали в исследуемой жидкости. При выключении ультразвука крупные агглютинаты быстро седиментировали (положительная реакция агглютинации), а среда значительно просветлялась. При отрицательной реакции выключение ультразвука приводило к рассыпанию эритроцитарных агрегатов в силу их слабых (не иммунных) связей, среда оставалась мутной, менее прозрачной.

Биообъект зондировался коллимированным излучением светодиода типа LXHL-G1S, спектр которого соответствовал спектру поглощения гемоглобина в зеленой области (рис.1). Луч, прошедший исследуемый раствор, поступал на полихромную веб-камеру Logitect-Quick Cam, подключённую к ПК. Отметим, что все настройки веб-камеры были зафиксированы и не изменялись при проведении экспериментальных работ.

Представляется важным отметить, что гемагглютинирующие сыворотки системы АВ0, производимые центрами крови, имеют различную специальную окраску. Это технологически делается для того, чтобы при типировании крови не допустить ошибку в использовании той или

иной сыворотки, а, следовательно, ошибки в определении группы крови. Естественно, различная окраска сывороток вносит некоторую ошибку в фотометрической регистрации седиментации эритроцитов и/или их агглютинатов. Причем эта ошибка различна для различных сывороток, наиболее сильно это проявляется при регистрации положительной реакции агглютинации. Представляется очевидным, что величина разрешения должна зависеть от типа образца крови, иммунологического соответствия пары – «кровь-сыворотка», агглютинационной активности эритроцитов и др., но не должна зависеть от характера окраски сыворотки. Во избежание зависимости разрешения от окраски сыворотки в экспериментах световой зондирующий поток пропускаться через нейтральный светофильтр (НС), причем каждому типу сыворотки соответствовал определенный светофильтр с определенным коэффициентом пропускания  $T$ . Естественно, предварительно проводились эксперименты по поиску для каждого типа сыворотки НС с оптимальным значением  $T$ .

Седиментация агглютинатов после выключения ультразвука продолжалась в течение 90 сек. (время инкубации образца), после чего кювета фотографировалась с помощью веб-камеры. Типичные фотографии засветки кюветы для положительной и отрицательной реакций агглютинации эритроцитов представлены на рис.2.

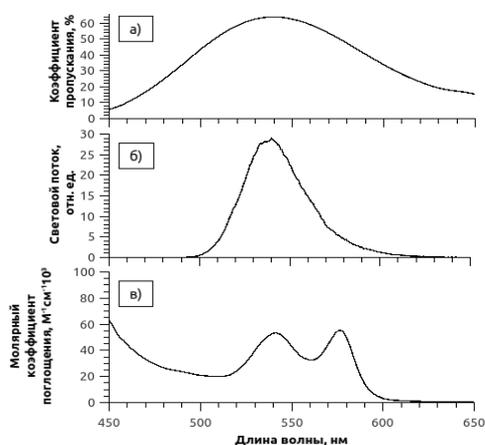


Рис. 1. Спектры: а) светофильтра цифрового микроскопа; б) излучения светодиода; в) спектр поглощения гемоглобина

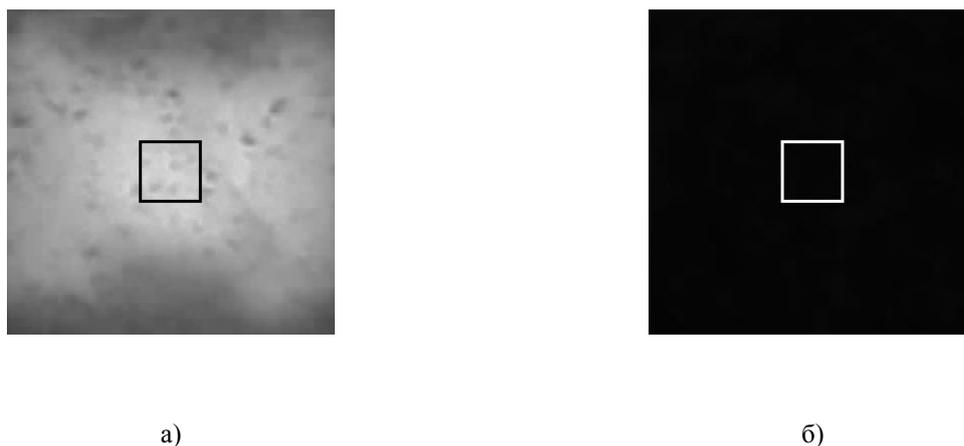


Рис. 2. Типичные фотографии засветки кюветы в зеленом канале RGB с исследуемым раствором для: а) положительной и б) для отрицательной реакций агглютинации эритроцитов. Прямоугольником выделены зоны статистической обработки экспериментальных результатов

При компьютерной обработке видеоизображений седиментации агглютинатов осуществлялось разложение каждой полученной фотографии на RGB компоненты, а статистическому анализу подвергалась лишь G составляющая. Для 8-разрядной цифровой камеры кодирование состояния одного пикселя с помощью одного байта позволяет передавать 256 различных оттенков, например, серого цвета от полностью черного ( $B=0$  ед. яркости) до

полностью белого ( $B=255$  ед. яркости). На рис. 2 показаны области, по которым производилось усреднение величин яркости изображений. Полученные средние значения яркости по заданной области пересчитывались в мощность светового потока, падающего на фотокамеру. Для этого использовалась экспериментально полученная калибровочная кривая – кривая соответствия мощности светового потока  $P$ , падающего на ССД камеру, величине яркости пикселя  $B$  (вопросы калибровки устройств цифровой микроскопии рассматривались, например, в [16]).

## 2.2. Цифровая микроскопия.

Турбидиметрические измерения для каждой из проб крови параллельно сопровождалось измерениями на основе метода цифровой микроскопии. Однако, заметим, что микроскопические исследования выполнялись по окончании турбидиметрических измерений последовательно для каждой из проб крови. Агглютинаты объемом 20 мкл набирались со дна кюветы с помощью дозатора и разбавлялись в 400 раз в физиологическом растворе. Из полученной смеси отбиралась капля объемом 20 мкл, которая располагалась на предметном стекле. С помощью микроскопа ЛОМО БИОМЕД изготавливалось 10 фотографий в различных областях изображения капли. Коэффициент увеличения объектива оптического микроскопа  $10^x$ , окуляра  $10^x$ . Величина поля зрения 0,8 мм. На пути светового луча (подсветка микроскопа) устанавливался светофильтр с максимумом пропускания света на длине волны 540 нм, т.е. в области поглощения света гемоглобином (рис.1). К окуляру микроскопа подключалась полихромная цифровая камера Logitect-Quick Cam с разрешением 2 МП. Отметим, что изготовление 10 фото изображений в различных областях одной капли образца вызвано желанием получить достаточную базу данных для достоверной статистической обработки экспериментальных результатов с данным образцом смеси, например, «кровь-сыворотка». На рис.3 представлены типичные фото изображения эритроцитов (отрицательная реакция, рис 3а) и эритроцитарных иммунных комплексов (положительная реакция агглютинации: 3б – без применения ультразвука и 3в – с применением ультразвукового действия на смесь, например, «кровь-сыворотка»).

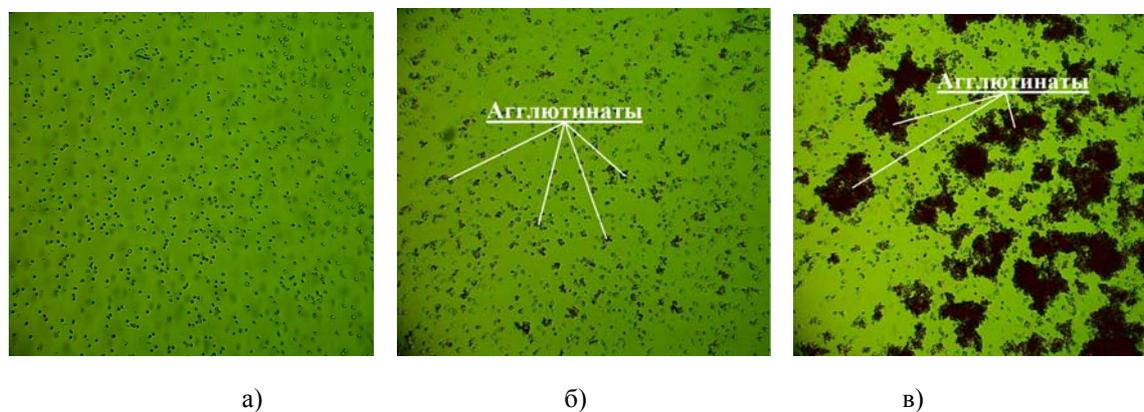


Рис. 3. Оригинальные изображения растворов «кровь-сыворотка»: а) отрицательная реакция агглютинации; б) положительная реакция агглютинации без использования ультразвука; в) положительная реакция агглютинации с использованием ультразвука

Из рис.3а легко видеть, что при отрицательной реакции агглютинации даже в присутствии ультразвуковой волны, наблюдаются лишь одиночные эритроциты, агглютинаты, естественно, отсутствуют. При положительной реакции агглютинаты, сформированные ультразвуковой волной (рис. 3в), значительно превышают по размерам подобные же эритроцитарные образования, полученные без участия ультразвука (рис. 3б).

При компьютерной обработке изображений, подобных рис.3а и 3в, фотоизображения, как и в разделе 2.1, раскладывались на RGB компоненты. Затем последние подвергались бинаризации, что впоследствии облегчало определение площадей, занимаемых агглютинами.

## 3. Экспериментальные результаты, обсуждение

Как отмечалось в разделе 2, эксперименты по перекрестному определению группы крови проводились на одних образцах донорской крови как прямым, так и обратным методами. Для

каждого из них турбидиметрические исследования параллельно сопровождалось микроскопическими. Результаты сведены в таблицы 1 и 2.

Введенные в таблицы обозначения:

- 1) S – суммарная площадь по 10 фотоизображениям, занимаемая агглютинатами эритроцитов (положительная реакция) или некоторыми эритроцитарными образованиями не иммунологической природы (отрицательная реакция);
- 2) P – среднее значение мощности регистрируемого светового потока P (рис.2);
- 3) серым цветом выделены ячейки таблиц, которые принципиально соответствуют условиям для отрицательных реакций агглютинации.
- 4) эксперименты со «стандартными эритроцитами» АВ(IV) не выполнялись в связи с отсутствием их производства в центрах крови.

Таблица 1. Прямая реакция

Группа крови	0(I)		A(II)		B(III)		AB(IV)	
	, нВт	, мкм <sup>2</sup> S	, нВт	мкм <sup>2</sup> S,	, нВт	, мкм <sup>2</sup> S	, нВт	мкм <sup>2</sup> S,
0(I)	,26	298 <sup>1</sup>	5,9	85778 <sup>29</sup>	0,5	763843 <sup>3</sup>	0	2462 <sup>231</sup>
A(II)	,24	160 <sup>1</sup>	,33	56 <sup>13</sup>	4,2	653261 <sup>3</sup>	0	460 <sup>337</sup>
B(III)	,44	577 <sup>1</sup>	1,9	37352 <sup>16</sup>	,15	495 <sup>1</sup>	0	556 <sup>551</sup>
AB(IV)	,28	453 <sup>1</sup>	,19	63 <sup>11</sup>	,21	84 <sup>9</sup>		9 <sup>133</sup>

Как для прямого метода так и для обратного величины разрешающей способности K (таблицы 3,4) составляют от нескольких десятков до величин свыше сотни для турбидиметрического метода ( $K=P_+/P_-$ , где  $P_+$  и  $P_-$  - средние по зоне статистической обработки цифровых фотографий (рис.2) значения мощности регистрируемого светового потока для положительной и отрицательной реакций соответственно). В то же время метод цифровой микроскопии дает  $K=S_+/S_-$  от нескольких сотен до тысяч в зависимости от пары «стандартная сыворотка»-«исследуемые эритроциты». При расчете разрешающей способности деление производилось на среднее значение мощности  $P_{cp}$  или соответственно площади  $S_{cp}$  по всем отрицательным реакциям.

Оценка коэффициентов корреляции  $R_s$  результатов определения группы крови для образцов представленных в таблицах 1 и 2 для турбидиметрического и микроскопического методов (по Спирмену) указывает на хорошее их соответствие: для прямого метода  $R_s=0.81$  и  $R_s=0.90$  для обратного метода. Представляется, что метод цифровой микроскопии более близок к эталонному, т.к. является прямым методом непосредственной регистрации агглютинатов. В то же время турбидиметрический метод, являясь многофакторным, дает косвенные, усредненные сведения о наличии или отсутствии реакции агглютинации эритроцитов. Именно эта многофакторность

снижает величины коэффициентов корреляции  $R_s$  для обеих компонент перекрестного метода типирования крови.

Таблица 2. Обратная реакция

Группа крови	0(I)		A(II)		B(III)		AB(IV)	
	, нВт	$S_s$ , мкм <sup>2</sup>	, нВт	$S_s$ , мкм <sup>2</sup>	, нВт	$S_s$ , мкм <sup>2</sup>	, нВт	$S_s$ , мкм <sup>2</sup>
0(I)	,23	13 44	,22	9 53	,15	118 7	,26	144 5
A(II)	6,8	33 09439	,49	1 355	2,2	241 565	,18	120 1
B(III)	8,5	20 9831	8,3	3 432071	,26	163 4	,11	122 5

Таблица 3. Прямая реакция

Группа крови	0(I)		A(II)		B(III)		AB(IV)	
	$K_{=P_+/P_{cp-}}$	$K_{=S_+/S_{cp-}}$	$K_{=P_+/P_{cp-}}$	$K_{=S_+/S_{cp-}}$	$K_{=P_+/P_{cp-}}$	$K_{=S_+/S_{cp-}}$	$K_{=P_+/P_{cp-}}$	$K_{=S_+/S_{cp-}}$
0(I)	0 ,75	0 ,99	1 33,25	2 272,47	5 9,51	2 864,66	1 16,13	1 760,01
A(II)	0 ,7	0 ,88	0 ,96	1 ,03	1 57,35	2 780,49	8 7,09	2 56,84
B(III)	1 ,27	1 ,2	9 2,61	1 246,18	0 ,43	1 ,13	1 45,16	4 19,78
AB(IV)	0 ,81	1 ,1	0 ,55	0 ,88	0 ,6	0 ,74	2 ,9	1 ,02

#### 4. Заключение

Проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1) Подобранные условия для определения группы крови образца как для прямого, так и для обратного методов позволяют достичь приемлемых величин разрешающей способности типирования крови. В то же время следует продолжить проработку вопросов по их оптимизации. Сочетание прямого и обратного методов перекрестного определения групповой принадлежности крови повысит надежность инструментального ее типирования.

2) Предложенный здесь метод цифровой микроскопии позволил получить высокие значения разрешающей способности в определении группы крови, он является чрезвычайно перспективным методом для создания соответствующих приборов.

3) Метод цифровой микроскопии является прямым методом исследования в отличие от турбидиметрического, результаты которого зависят от многих сопутствующих факторов. Поэтому можно полагать метод цифровой микроскопии как эталонный для определения группы крови

образцов. В то же время этот метод является статическим, он не позволяет отслеживать динамику процесса агглютинации эритроцитов, их седиментацию, такие исследования целесообразно проводить турбидиметрическим методом.

4) К преимуществам турбидиметрического подхода можно отнести простоту пробоподготовки и обработки результатов, а также меньшие временные затраты на проведение измерений для одного образца крови. Хотя полученные значения разрешающей способности для турбидиметрического варианта акусто-оптического метода типирования крови уступают значениям, полученным для метода цифровой микроскопии, тем не менее, турбидиметрия является перспективным методом, разрешение которого может быть увеличено.

Таблица 4. Обратная реакция

Группа крови	0(I)		A(II)		B(III)		AB(IV)	
	$=P_{+}/P_{cp-}$ K	$=S_{+}/S_{cp-}$ K						
0(I)	0,97	1	0,92	0,74	0,63	0,92	1,09	1,12
A(II)	2 39,15	2 559,5	2 ,06	1 ,04	5 1,36	1 86,82	0 ,46	0 ,93
B(III)	7 7,89	1 62,28	2 03,36	2 654,34	1 ,09	1 ,26	0 ,75	0 ,95

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- G.N. Vyas et al. (San Francisco, CA), Simultaneous human ABO and RH(D) blood typing or antibody screening by flow cytometry, United States Patent 5,776,711 July 7, 1998.
- P. Sturgeon // Immunohematology. 2001. Vol. 17. P. 4.
- T.R. Kline, M.K. Runyon, M. Pothiwala et al. // Anal Chem. 2008. Vol. 80. № 16. P.6190-7.
- I. Muranyi et al. (Budapest, HU), Blood typing apparatus, United States Patent 4533638, US Patent Issued on August 6, 1985
- В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий, И.В. Щербакова и др. // Приборы и техника эксперимента 1999. Т. 42. № 2. С. 111-115.
- R.A. Steven 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.
- J.B. Lambert A miniaturized device for blood typing using a simplified spectrophotometric approach, a thesis submitted to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2006.
- P. Monchamont, A. Plantier, V. Chirat, et al. // Immunohematology. 2003. Vol.19. № 2. P.54-6.
- Dennis Goldfinger, et al. (Encino, CA), Portable blood typing apparatus and method United States Patent 4650662, US Patent Issued on March 17, 1987
- C.F. Battrell, et al., Microfluidic apparatus and methods for performing blood typing and crossmatching, United States Patent, Patent application number: 20100112723, Publication date: 05/06/2010
- Yu. A. Ganilova, V.A. Doubrovski, I. V. Zabenkov, // Proc. SPIE. 2011. Vol. 7999. P. 799903
- В. А. Дубровский, А. А. Долмашкин // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 2. С. 1346-50.
- А.Н. Алипов, В.З. Ванинский, Л.Б. Денисов и др. Способ определения реакции агглютинации Авторское свидетельство изобретения. №1683760, приоритет от 04.06.1987, опубликовано Бюл. №38 от 30.10.1991
- V.A. Doubrovski, K.N. Dvoretzki // Ultrasound in Medicine & Biology. 2000. Vol. 26. № 4. P. 655.
- В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий, А.Э. Балаев // Акустический журнал. 2004. Т. 50. № 2. С. 184.
- Ю. А. Ганилова, А. А. Долмашкин, В. А. Дубровский и др. // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 2. С.68-74.

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТКАНИ ПАРИЕТАЛЬНОЙ БРЮШИНЫ В СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ 350-2500 НМ**

М. Д. Козинцева,<sup>1</sup> А. Н. Баикатов,<sup>1</sup> В. И. Кочубей,<sup>1</sup> Э. А. Генина,<sup>1</sup> С. Ю. Городков,<sup>2</sup>  
Д. А. Морозов,<sup>3</sup> В. В. Тучин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный медицинский университет им В.И. Разумовского, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный научно-исследовательский институт педиатрии и детской хирургии, Россия

Экспериментально исследованы оптические характеристики ткани брюшины. Эксперименты выполнены *in vitro* на спектрофотометре LAMBDA 950 (PerkinElmer, США) в спектральном диапазоне 350-2500 нм. На основе экспериментально измеренных спектров диффузного отражения и полного и коллимированного пропускания с помощью инверсного метода Монте-Карло восстановлены спектры коэффициентов рассеяния и поглощения биоткани и спектральная зависимость фактора анизотропии рассеяния.

**Введение**

Известно, что перитонит опасен для жизни человека, и, в случае его поздней диагностики, является смертельным заболеванием. К сожалению, современная медицина может диагностировать это заболевание и его стадию только во время хирургического вмешательства, в свете чего разработка новых неинвазивных методов диагностики перитонита является достаточно актуальной. Стремительное развитие в последнее время методов биофотоники, особенно в области оптических технологий, позволяют положить различия в оптических характеристиках здоровых и патологически измененных тканей в основу системы для диагностики перитонита.

В силу этого, целью настоящего исследования является определение рассеивающих и поглощающих характеристик ткани брюшины в спектральном диапазоне 350-2500 нм.

**Материалы и методы**

Эксперименты были выполнены на самцах белых аутбредных лабораторных крыс, масса которых в среднем составляла 200 - 300 грамм. Материалом для исследования послужили 13 образцов слизистой/подслизистой оболочки брюшины, 10 образцов мышечного слоя брюшины и 14 образцов цельной ткани брюшины (слизистая/подслизистая оболочка + мышечный слой брюшины). Непосредственно после биопсии образцы ткани помещались в 0.9%-ный водный раствор *NaCl* и хранились в нем до проведения спектральных измерений в течение 3-4 часов при температуре около 4°C. Площадь образцов составила в среднем  $8.357 \pm 0.989$  см<sup>2</sup>. Для измерения толщины образцы помещались между двумя предметными стеклами и измерения выполнялись микрометром в нескольких точках образца. Точность каждого измерения  $\pm 50$  мкм. Толщина экспериментальных образцов варьировалась от 0.5 до 3.5 мм и в среднем составляла  $0.79 \pm 0.2$  мм для слизистой/подслизистой оболочки,  $2.42 \pm 0.35$  мм для мышечного слоя и  $3.81 \pm 0.2$  мм для цельной ткани.

Измерения диффузного отражения, полного и коллимированного пропускания проводились на спектрофотометре LAMBDA 950 (PerkinElmer, США) с интегрирующей сферой (рис. 1) в спектральном диапазоне 350-2500 нм при комнатной температуре порядка 20°C. Размеры падающего на образец пучка света составляли: при измерении полного пропускания 2×4 мм, при измерении диффузионного отражения 2×2 мм, при измерении коллимированного пропускания – 2×4 мм. Скорость сканирования – 5 нм/сек. При проведении экспериментов образцы биоткани закреплялись между двумя предметными стеклами (рис. 2). Для измерения коллимированного пропускания использовалась специально разработанная приставка, состоящая из фиксатора, в котором закреплялся исследуемый образец биоткани и системы из четырех диафрагм (рис. 3).

Для обработки результатов экспериментов и определения оптических параметров ткани брюшины использовался комбинированный метод. На первом шаге данные измерений обрабатывались с помощью инверсного метода добавления-удвоения (ИДУ) [1], а затем полученные значения оптических параметров: коэффициентов поглощения ( $\mu_a$ ), рассеяния ( $\mu_s$ ) и

фактора анизотропии рассеяния ( $g$ ) уточнялись с помощью инверсного метода Монте-Карло (ИМК). На рисунке 4 представлена блок схема данного метода.



Рис. 1а. Спектрофотометр LAMBDA 950

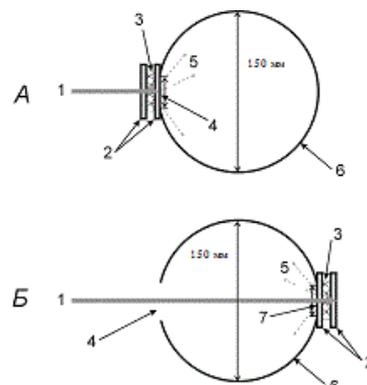


Рис. 1б. Геометрия измерений: А) полного пропускания, Б) диффузного отражения образца биоткани. 1 – падающий луч; 2 – предметные стекла; 3 – образец биоткани; 4 – входное отверстие; 5 - прошедший (А) или диффузно отраженный (Б) свет; 6 – интегрирующая сфера; 7 – выходное отверстие



Рис. 2. Мышечный слой и слизистая/подслизистая оболочка брюшины, закрепленные между двумя предметными стеклами для проведения спектральных измерений



Рис. 3. Схема приставки для измерения коллимированного пропускания образцов биоткани

В блоке начальных параметров задавалась геометрия образца и измерений, параметры интегрирующей сферы и т.д. После введения начальных параметров выполнялась обработка экспериментальных данных с помощью инверсного метода «добавления–удвоения», основное назначение которого в получении более точного начального приближения. Поскольку основным недостатком инверсного метода Монте-Карло являются большие затраты машинного времени, то использование на первом этапе ИДУ позволяет существенно минимизировать этот параметр и выполнять расчет оптических параметров биотканей в течение достаточно короткого временного интервала.

На следующем этапе выполнялось Монте-Карло моделирование коэффициентов диффузного отражения, и коэффициентов полного и коллимированного пропускания,

учитывающее реальную геометрию образца биоткани и измерений, и сравнение рассчитанных значений с экспериментально измеренными значениями  $R_d$ ,  $T_t$ , и  $T_c$ .

Сравнение проводилось посредством минимизации целевой функции:

$$F(\mu_a, \mu_s, g) = (R_d^{\text{exp}} - R_d^{\text{calc}}(\mu_a, \mu_s, g))^2 + (T_c^{\text{exp}} - T_c^{\text{calc}}(\mu_a, \mu_s, g))^2 + (T_t^{\text{exp}} - T_t^{\text{calc}}(\mu_a, \mu_s, g))^2,$$

с граничными условиями  $0 \leq g \leq 0.99$ . Здесь  $R_d^{\text{exp}}$ ,  $T_t^{\text{exp}}$ ,  $T_c^{\text{exp}}$ ,  $R_d^{\text{calc}}$ ,  $T_t^{\text{calc}}$ ,  $T_c^{\text{calc}}$  экспериментально измеренные и теоретически рассчитанные методом Монте-Карло [2], с учетом геометрии исследуемой среды и эксперимента, значения коэффициентов диффузного отражения, полного и коллимированного пропускания. В качестве минимизационной процедуры использовался симплекс-метод Нелдера–Мида, подробно описанный в работе [3]. Итерационная процедура продолжалась до согласования измеренных и расчетных данных с заданной точностью ( $< 0,1\%$ ).

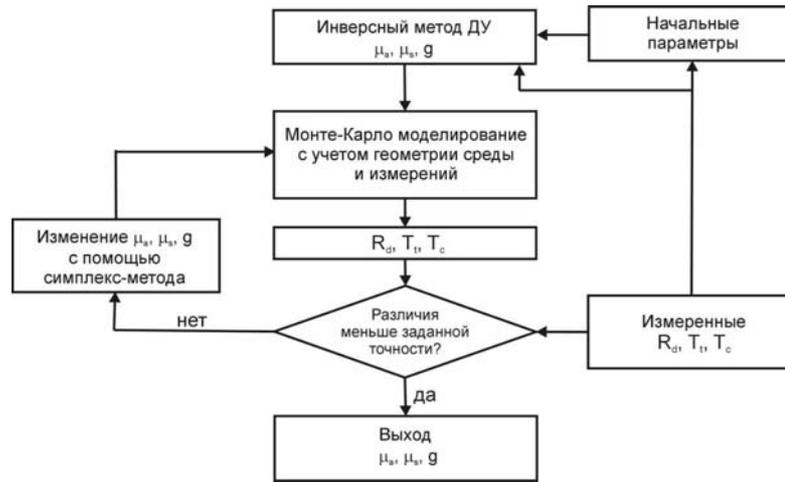


Рис. 4. Блок-схема инверсного метода Монте-Карло для определения оптических параметров биотканей

В случае достижения заданной точности процесс прекращался и программа выдавала рассчитанные значения  $\mu_a$ ,  $\mu_s$ ,  $g$ . Если различия между экспериментально измеренными и теоретически рассчитанными значениями  $R_d$ ,  $T_t$ , и  $T_c$  были больше, чем изначально заданная расчетная точность, то с помощью симплекс-метода выполнялась модификация значений  $\mu_a$ ,  $\mu_s$ ,  $g$  и процесс повторялся до достижения заданной точности согласования экспериментальных и рассчитанных значений  $R_d$ ,  $T_t$ , и  $T_c$ .

### Результаты и обсуждение

На рис. 5-8 показаны рассчитанные спектральные зависимости коэффициента поглощения, транспортного коэффициента рассеяния, коэффициента рассеяния и фактора анизотропии рассеяния слизистой/подслизистой оболочки брюшины, полученные усреднением соответствующих спектров, измеренных для каждого из 13 образцов биоткани. Вертикальные линии соответствуют среднеквадратичному отклонению ( $SD$ ), рассчитанному по формуле:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{\mu}_a - \mu_{ai})^2}{N(N-1)}},$$

где  $N = 13$  – число измеренных образцов биоткани,  $\mu_{ai}$  – коэффициент поглощения  $i$ -го образца биоткани и  $\bar{\mu}_a$  – среднее значение коэффициента поглощения в каждой спектральной точке, найденное по формуле  $\sum_{i=1}^N \mu_{ai} / N$ .

На рис. 5 представлен спектр коэффициента поглощения слизистой/подслизистой оболочки ткани брюшины, полученный в настоящей работе. В спектре хорошо видны полосы поглощения воды с максимумами на 1450 и 1938 нм [4, 5] и гемоглобина с максимумами на 425 и 555 нм, что

свидетельствует об его деоксигенированном состоянии [6]. Значительно менее выражены полосы поглощения воды с максимумами на 1194 и 1740 нм [4, 5]. Полоса поглощения воды с максимумом на 975 нм [4, 5] в спектре поглощения ткани брюшины не наблюдается, что связано с ее малой интенсивностью. Увеличение среднеквадратичного отклонения, наблюдаемое в области полос поглощения, свидетельствует о различии в содержании воды и гемоглобина для разных образцов биоткани.

На рис. 6 представлены спектры транспортного коэффициента рассеяния слизистой/подслизистой оболочки брюшины. Хорошо видно, что в области 350-1300 нм транспортный коэффициент рассеяния плавно спадает в сторону больших длин волн, что в целом соответствует общему характеру спектрального поведения рассеивающих характеристик биотканей. Однако, начиная с 1300 нм, с ростом длины волны, спектральное поведение транспортного коэффициента рассеяния становится диаметрально противоположным и наблюдается отклонение от монотонной зависимости в области полос поглощения.

Эффект отклонения спектральной зависимости от монотонной объясняется увеличением влияния мнимой части комплексного показателя преломления рассеивающих центров, в качестве которых в данном случае выступают коллагеновые волокна, в области полос поглощения. Согласно теории Ми, интенсивность рассеянного излучения в основном определяется комплексным показателем преломления рассеивателей биоткани [7], и рост мнимой части комплексного показателя преломления в области полос поглощения приводит к изменению, как сечения рассеяния, так и транспортного коэффициента рассеяния в данной спектральной области. Помимо этого, увеличение мнимой части комплексного показателя преломления рассеивателей вызывает значительное уменьшение фактора анизотропии рассеяния  $g$ , который наравне с коэффициентом рассеяния биоткани  $\mu_s$  формирует спектр транспортного коэффициента рассеяния  $\mu'_s = \mu_s(1-g)$ . Ранее было экспериментально показано [8, 9], что в области полос поглощения воды с максимумами на 1450 и 1940 нм наблюдается снижение  $g$ , что неизбежно приводит к росту транспортного коэффициента рассеяния и появлению полос в его спектре. При этом величина уменьшения фактора анизотропии рассеяния в области полос поглощения пропорциональна интенсивности полос поглощения. Эти измерения согласуются с данными работ [10, 11], авторами которых была разработана теория и построена компьютерная модель, объясняющие наблюдаемое поведение спектра коэффициента рассеяния. Представленные на рис. 6 данные хорошо согласуются с вышеизложенным. В области 350-1300 нм поглощение воды либо незначительно, либо полосы поглощения сравнительно мало интенсивны (Рис. 5 и данные работ [4, 5]). Соответственно, формирование спектра транспортного коэффициента рассеяния в данной спектральной области определяется в основном действительной частью комплексного показателя преломления. Спектр транспортного коэффициента рассеяния достаточно монотонно спадает в сторону больших длин волн. В области 1300-2500 нм в спектре поглощения наблюдаются достаточно интенсивные полосы поглощения воды. Наличие сильных полос поглощения приводит к тому, что формирование спектра происходит не только под влиянием действительной, но и мнимой части комплексного показателя преломления рассеивающих центров биоткани, что и проявляется в виде увеличения светорассеяния в данной спектральной области с достаточно сильными пиками в области полос поглощения.

На рис. 7 представлены спектры коэффициента рассеяния слизистой/подслизистой оболочки брюшины. Хорошо видно, что в области 350-1800 нм коэффициент рассеяния плавно спадает в сторону больших длин волн, что в целом соответствует общему характеру спектрального поведения рассеивающих характеристик биотканей. Однако, начиная с 1800 нм, с ростом длины волны наблюдается рост коэффициента рассеяния, что объясняется увеличением влияния мнимой части комплексного показателя преломления рассеивающих центров в области полос поглощения.

На рис. 8 представлена спектральная зависимость фактора анизотропии рассеяния слизистой/подслизистой оболочки ткани брюшины. Из рисунка видно, что в видимой области спектра формирование фактора анизотропии рассеяния происходит под влиянием как мелких, так

и крупных частиц, в то время как в ИК области спектра основной вклад вносят только достаточно крупные рассеиватели, о чем свидетельствует рост фактора анизотропии с увеличением длины волны. В спектральной области 1300-2500 нм наблюдается спад фактора анизотропии с резкими провалами в области полос поглощения воды, что объясняется влиянием мнимой части комплексного показателя преломления, как самих рассеивателей, так и окружающей их среды.

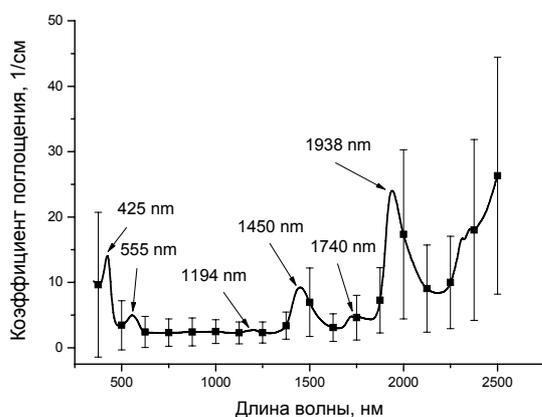


Рис. 5. Спектр коэффициента поглощения слизистой/подслизистой оболочки брюшины. Вертикальные полосы показывают среднеквадратичное отклонение

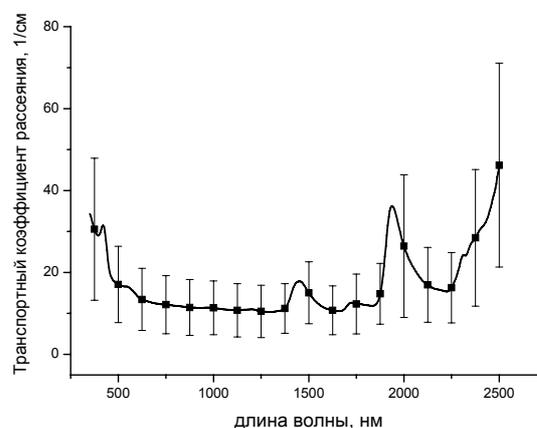


Рис. 6. Транспортный коэффициент рассеяния слизистой/подслизистой оболочки ткани брюшины. Вертикальные полосы показывают среднеквадратичное отклонение

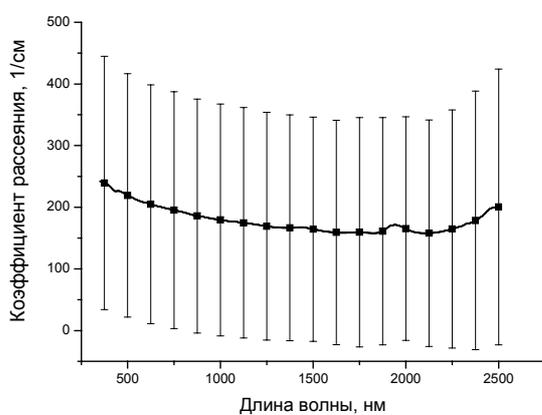


Рис. 7. Спектр коэффициента рассеяния слизистой/подслизистой оболочки ткани брюшины. Вертикальные полосы показывают среднеквадратичное отклонение

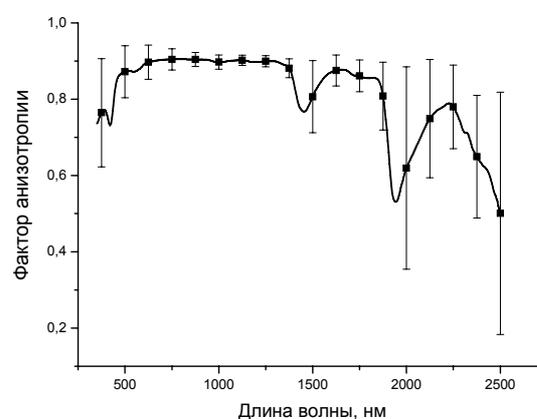


Рис. 8. Спектральная зависимость фактора анизотропии рассеяния слизистой/подслизистой оболочки ткани брюшины. Вертикальные полосы показывают среднеквадратичное отклонение

На рис. 9 и 10 показаны спектры коэффициента поглощения и транспортного коэффициента рассеяния мышечного слоя ткани брюшины, рассчитанные с помощью инверсного метода Монте-Карло на основе экспериментальных значений коэффициентов диффузного отражения и полного пропускания.

В спектре поглощения мышечного слоя брюшины (рис. 9) видны полосы поглощения воды с максимумами на 980, 1183, 1450 и 1950 нм. Полосы поглощения гемоглобина с максимумами на 430 и 555 нм проявляются в спектре поглощения мышечного слоя с меньшей интенсивностью, чем в спектре поглощения слизистой/подслизистой оболочки брюшины, что объясняется меньшей кровенаполненностью мышечного слоя по сравнению со слизистой/подслизистой оболочкой.

Из сравнения транспортного коэффициента рассеяния мышечного слоя (рис. 10) с транспортным коэффициентом рассеяния слизистой/подслизистой оболочки (Рис. 6) видно, что, несмотря на то, что в целом спектральное поведение транспортного коэффициента рассеяния для этих двух типов тканей схоже, светорассеяние для мышечного слоя более чем в 6 раз меньше, чем светорассеяние слизистой/подслизистой оболочки, что связано с различиями в структуре этих тканей.

На рис. 11 и 12 показаны спектры коэффициента поглощения и транспортного коэффициента рассеяния цельной ткани брюшины (слизистая/подслизистая оболочка + мышечный слой), рассчитанные с помощью инверсного метода Монте-Карло на основе экспериментальных значений коэффициентов диффузного отражения и полного пропускания.

В спектре поглощения цельной ткани брюшины (рис. 11) наблюдаются полосы поглощения воды с максимумами на 970, 1194, 1450, 1740 и 1935 нм. Полосы поглощения гемоглобина с максимумами на 425 и 555 нм свидетельствуют об его деоксигенированной форме. Наблюдаемые в спектральном интервале 2300-2500 нм полосы поглощения с максимумами на 2343 нм и 2451 нм, по-видимому, связаны с поглощением белками внутритканевого матрикса.

В целом спектральное поведение транспортного коэффициента рассеяния цельной ткани брюшины (рис. 12) соответствует характеру спектрального поведения транспортного коэффициента рассеяния слизистой/подслизистой оболочки и мышечного слоя брюшины, и величина светорассеяния занимает промежуточное значение между ними.

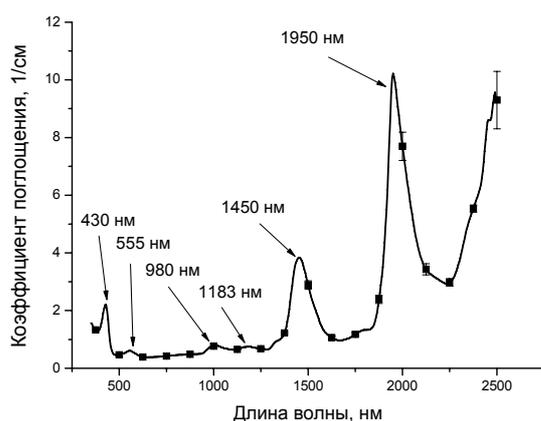


Рис. 9. Спектр коэффициента поглощения мышечного слоя брюшины. Вертикальные полосы показывают среднеквадратичное отклонение

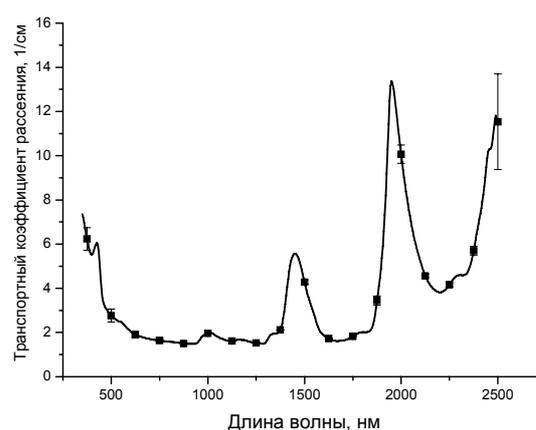


Рис. 10. Транспортный коэффициент рассеяния мышечного слоя брюшины. Вертикальные полосы показывают среднеквадратичное отклонение

Глубина проникновения света является одной из важнейших характеристик для корректного определения дозы облучения при фототермической и фотодинамической терапии различных заболеваний. Оценка глубины проникновения излучения в биоткань ( $\delta$ ) была выполнена с использованием соотношения  $\delta = 1/\sqrt{3\mu_a(\mu_a + \mu'_s)}$  [12] и результат показан на рисунке 13. Глубина проникновения излучения в ткани брюшины рассчитывалась с использованием значений коэффициентов поглощения, представленных на рис. 11, и транспортного коэффициента рассеяния, представленных на рис. 12.

Из рис. 13 хорошо видно, что в зависимости от длины волны зондирующего излучения глубина его проникновения значительно меняется. Максимальный эффект наблюдается в спектральной области от 700 до 900 нм, где глубина проникновения излучения примерно соответствует суммарной толщине слизистой/подслизистой оболочки и мышечного слоя и составляет порядка 3 мм. В области выше 900 нм с ростом длины волны глубина проникновения

излучения существенно снижается вплоть до 0.6 мм в области полосы поглощения волны с максимумом на 1940 нм.

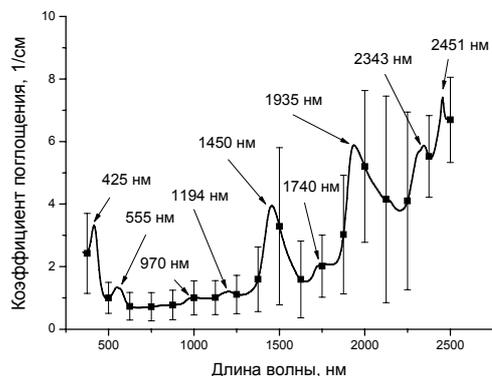


Рис. 11. Спектр коэффициента поглощения цельной ткани брюшины. Вертикальные полосы показывают среднеквадратичное отклонение

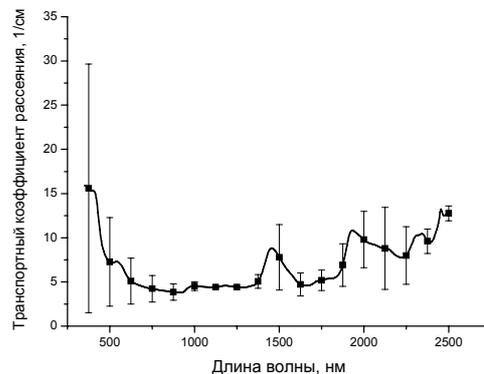


Рис. 12. Спектр транспортного коэффициента рассеяния цельной ткани брюшины. Вертикальные полосы показывают среднеквадратичное отклонение

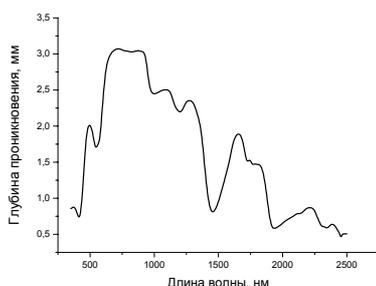


Рис. 13. Зависимость глубины проникновения излучения ( $\delta$ ) в ткань брюшины от длины волны, рассчитанная по экспериментальным данным, представленным на рис. 11 и 12

## Заключение

В данной работе экспериментально исследованы оптические параметры как цельной ткани брюшины (слизистая/подслизистая оболочка + мышечный слой), так и ее отдельных слоев: слизистая/подслизистая оболочка и мышечный слой. Эксперименты выполнены *in vitro* на спектрофотометре LAMBDA 950 (PerkinElmer, США) в спектральном диапазоне 350–2500 нм. На основе экспериментально измеренных спектров диффузного отражения и полного и коллимированного пропускания с помощью инверсного метода Монте-Карло рассчитаны спектры коэффициентов поглощения и рассеяния ткани брюшины, спектральная зависимость фактора анизотропии рассеяния и глубина проникновения излучения.

Работа была выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 13-02-91176-ГФЕН\_a.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.A. Prahл, M.J.C. van Gemert, A.J. Welch // Appl. Opt. 1993. Vol. 32(4). P. 559-568
2. L. Wang, S.L. Jacques, L. Zheng // Computer Methods and Programs in Biomedicine. 1995. Vol. 47. P. 131-146.
3. Б. Банди Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988. 128 с.
4. L. Kou, D. Labrie, P. Chylek // Appl. Opt. 1993. Vol. 32(19). P. 3531-3540.
5. K.F. Palmer, D. Williams // J. Opt. Soc. Am. 1974. Vol. 64(8). P. 1107-1110.
6. S.A. Prahл Optical absorption of hemoglobin / <http://omlc.org/spectra/hemoglobin/> (1999)
7. К. Борен, Д. Хафмен Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 656 с.
8. Y. Du, X.H. Hu, M. Cariveau, et al. // Phys. Med. Biol. 2001. Vol. 46. P. 167-181.
9. J.-P. Ritz, A. Roggan, C. Isbert, et al. // Lasers Surg. Med. 2001. Vol. 29. P. 205-212.
10. Q. Fu, W. Sun // Appl. Opt. 2001. Vol. 40(9). P. 1354-1361.
11. W. Sun, N.G. Loeb, B. Lin // Appl. Opt. 2005. Vol. 44(12). P. 2338-2342.
12. В. В. Тучин Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. 2-е изд. М.: Физматлит, 2010.

**ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ В КОЖЕ *EX VIVO****В.Д. Генин, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

В работе экспериментально исследовано изменение оптических параметров, веса и геометрических размеров образцов кожи белых лабораторных крыс *ex vivo* под действием пропиленгликоля. Результатом является увеличение коэффициента коллимированного пропускания, а также уменьшение веса, толщины и площади образцов кожи. Анализ кинетики изменения исследуемых параметров позволил оценить коэффициент диффузии пропиленгликоля в коже, значение которого составило  $(1.35 \pm 0.95) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Полученные результаты могут оказаться полезными для улучшения уже существующих и разработки новых методов неинвазивной диагностики и терапии подкожных заболеваний.

**Введение**

В настоящее время в медицине широко используются оптические методы диагностики и лечения различных заболеваний, что связано с их относительно низкой себестоимостью и безопасностью для здоровья пациента [1-3]. Одной из важных задач, стоящих перед современной лазерной медициной является обеспечение доставки зондирующего излучения через поверхность к более глубоким слоям биоткани. Однако значительное рассеяние света биотканями, в частности кожей, в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах, серьезно ограничивает пространственное разрешение и глубину зондирования используемых методов [4]. Одним из путей решения данной проблемы может быть снижение светорассеяния путем частичного замещения внутритканевой жидкости различными иммерсионными агентами, т.е. использование так называемой техники «оптического просветления биотканей» [5-7].

Хорошо известно, что главной причиной рассеяния оптического излучения в биотканях является разница в показателях преломления структурных компонентов биотканей и внутритканевой среды или внутриклеточных органелл и клеточной цитоплазмы [4]. Метод оптического просветления биоткани заключается в выравнивании показателей преломления путем частичного замещения внутритканевой жидкости просветляющим агентом (ПА) - биосовместимым иммерсионным веществом [4-7]. В настоящее время предложено три механизма, объясняющих снижение светорассеяния биотканей под влиянием ПА: осмотическая дегидратация биоткани; замена агентом внутритканевой жидкости, приводящее к выравниванию показателей преломления компонентов биоткани и структурная модификация или диссоциация коллагена биоткани [8-11].

В реальной ситуации два первых механизма обычно проявляются одновременно. Различие, обусловленное типом ПА и биоткани, будет выражаться лишь в степени вклада каждого в эффект просветления. Влияние третьего механизма на степень просветления становится заметным только при длительном воздействии гиперосмотических иммерсионных жидкостей на биоткань [8-11].

Пропиленгликоль является одной из иммерсионных жидкостей, широко используемых в качестве ПА, благодаря своей эффективности, доступности и биосовместимости [12-17]. Это вязкая бесцветная водорастворимая жидкость, принадлежащая классу двухатомных спиртов (химическая формула:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ), с молекулярным весом 76.09, обладающая гигроскопическими свойствами [18, 19]. Пропиленгликоль в качестве растворителя, экстрагента и консерванта входит в большое количество фармацевтических и косметологических препаратов [19].

Знание коэффициентов диффузии и механизмов взаимодействия исследуемых ПА с биотканями необходимо для разработки и оптимизации методов оптического просветления биотканей. Однако, несмотря на достаточно широкое применение пропиленгликоля как в косметологии, так и в качестве просветляющего агента, анализ доступной нам литературы показывает, что значение коэффициента диффузии пропиленгликоля в тканях кожи не известно.

Целью работы является исследование временной зависимости изменения оптических, весовых и геометрических параметров кожи крысы *ex vivo* при воздействии на нее пропиленгликоля, и измерение коэффициента диффузии пропиленгликоля в коже.

### Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовались 10 образцов кожи белых лабораторных крыс *ex vivo*. Перед началом экспериментов с поверхности тела крыс с помощью крема-депилятора «Veet» (Reckitt Benckiser, Франция) тщательно удалялся волосяной покров. Участки кожи размером приблизительно  $10 \times 15$  мм<sup>2</sup> вырезались при помощи скальпеля и хирургических ножниц. С каждого образца был удален подкожный жировой слой. Толщина образцов измерялась при помощи микрометра с точностью  $\pm 5$  мкм. Образец кожи помещался между предметными стеклами. Толщина измерялась в пяти точках, результаты усреднялись.

Поскольку образцы кожи имели не совсем правильную форму, для точного определения площади образцов они помещались на тест-объект со шкалой и фотографировались с помощью цифровой камеры. Определение площади образцов происходило по следующему алгоритму:

1) С помощью масштабной линейки вычислялся коэффициент перехода от линейных размеров в пикселях к линейным размерам в мм, и определялся размер всего изображения в мм<sup>2</sup> (само изображение линейки при этом удалялось с изображения).

2) Полноцветное изображение (рис. 1(а)) раскладывалось на три компоненты: красную, зеленую и синюю.

3) Поскольку яркость пикселей фона (при анализе синей компоненты изображения) выше, чем яркость пикселей образца кожи, то всем пикселям с определенной пороговой яркостью (в нашем случае лежащей в диапазоне 190-200 ед.) присваивалось значение 255.

4) Подсчитывалось число пикселей со значениями отличными от 255 и с помощью коэффициентов перехода (см. п. 1) вычислялась площадь образца кожи.

Изображение образца биоткани на тест-объекте и результат цифровой обработки этого изображения представлены на рисунке 1.

Весовые измерения проводились на электронных весах (SCIENTECH, SA210, USA) с точностью  $\pm 1$  мг.

Толщина, площадь и вес образцов измерялись до помещения образцов в ПА и через каждые 15 мин после помещения их в чашку Петри, заполненную ПА, в течение 2.5-3 часов. Для этого образцы вынимались из чашки Петри, излишки агента аккуратно удалялись с поверхности фильтровальной бумагой, затем последовательно измерялись вес и толщина образцов, и производилось их фотографирование.

В качестве ПА использовался пропиленгликоль (ОАО «Реагент», Санкт-Петербург, Россия). Показатель преломления агента, измеренный с помощью рефрактометра Аббе на длине волны 589 нм, составил 1.431.

Для измерения коллимированного пропускания использовалась установка, состоящая из источника излучения – галогенной лампы HL-2000 (Ocean Optics, USA), волоконно-оптических кабелей P400-1-UV-VIS (Ocean Optics, США), подводящих излучение к образцу биоткани и собирающих излучение, прошедшее через образец, кюветы с образцом, спектрометра USB4000-Vis-NIR (Ocean Optics, USA) и компьютера. Схема установки представлена на рисунке 2. Для измерения коллимированного пропускания образцы биоткани закреплялись на пластиковом держателе размером  $38 \times 17$  мм<sup>2</sup> с отверстием  $8 \times 8$  мм<sup>2</sup> и помещались в стеклянную кювету объемом 5 мл между двумя волоконно-оптическими кабелями 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).

Кинетика изменения коллимированного пропускания регистрировалась путем последовательной записи спектров коллимированного пропускания в диапазоне 500-900 нм каждые 10-15 минут в течение 2.5-3 часов. Перед началом измерений регистрировался сигнал

сравнения от кюветы, заполненной пропиленгликолем, с держателем без образца кожи. Все измерения проводились при комнатной температуре (около 20 °С).

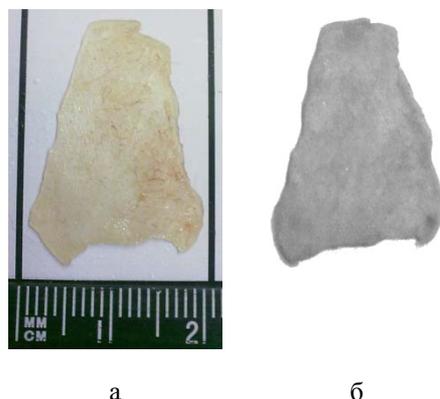


Рис. 1. Изображение образца биоткани на тест-объекте (а) и результат цифровой обработки изображения (б)

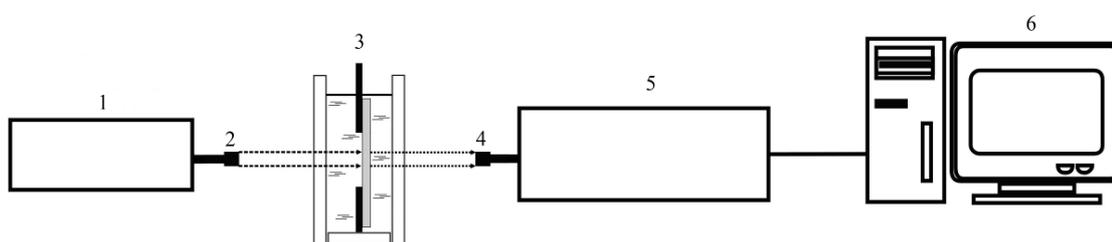


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения коллимированного пропускания образца кожи. 1 - источник излучения; 2, 4 - оптическое волокно с коллиматором; 3 - образец кожи, закрепленный на пластиковом держателе; 5 - спектрометр; 6 - персональный компьютер

При исследовании взаимодействия пропиленгликоля с образцами кожи предполагалось, что в результате этого взаимодействия изменяется только показатель преломления внутритканевой жидкости образца, вследствие диффузии в биоткань иммерсионной жидкости и осмотического оттока воды из биоткани. При диффузии внутрь биоткани вещества с показателем преломления большим, чем у внутритканевой жидкости, и оттока воды из биоткани происходит согласование показателей преломления рассеивателей и внутритканевой жидкости, что приводит к уменьшению коэффициента рассеяния биоткани. Исследование кинетики данного процесса позволяет оценить коэффициент диффузии как меру средней скорости обменного потока осмотической жидкости в биоткань и воды из биоткани.

Метод оценки коэффициентов диффузии иммерсионных жидкостей в биотканях основан на измерении временной зависимости изменения коллимированного пропускания образцов биотканей, помещенных в раствор просветляющей жидкости. Для кожи проникновение иммерсионной жидкости происходит только с внутренней стороны образца (со стороны дермы), что объясняется защитными свойствами эпидермиса, препятствующего проникновению иммерсионного агента внутрь кожи.

Процесс транспорта иммерсионных жидкостей в фиброзных тканях может быть описан в рамках модели свободной диффузии. При этом обычно используются следующие допущения относительно процесса переноса: 1) имеет место только концентрационная диффузия, т.е. обменный поток иммерсионной жидкости в биоткань и воды из биоткани в данной точке пропорционален градиенту концентрации просветляющего агента в этой точке; 2) коэффициент диффузии постоянен во всех точках внутри исследуемого образца биоткани.

Геометрически образец биоткани представляется в виде плоскопараллельной пластины конечной толщины. Так как площадь верхней и нижней поверхностей данной пластины намного превышает площадь ее боковых сторон, то можно пренебречь краевыми эффектами и решать одномерную задачу диффузии, т.е. уравнение:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

представляющее собой второй закон Фика, где  $C(x,t)$  – концентрация иммерсионного агента в коже;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/сек;  $t$  – время, в течении которого происходит процесс диффузии, сек; и  $x$  – пространственная координата по толщине образца биоткани, см.

Поскольку в наших экспериментах объем иммерсионной жидкости значительно превышает объем образца кожи, то соответствующие граничные условия имеют вид:

$$C(0,t) = C_0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial C(l,t)}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

где  $C_0$  – концентрация пропиленгликоля;  $l$  – толщина образца биоткани, см. Второе граничное условие отражает тот факт, что диффузия иммерсионной жидкости внутрь образца кожи происходит только с одной стороны образца, т.е. со стороны дермы. Начальные условия отражают отсутствие иммерсионного агента во всех внутренних точках образца биоткани до его инкубации в раствор, т.е.

$$C(x,0) = 0. \quad (3)$$

Решение уравнения (1) учетом начальных (3) и граничных (2) условий имеет вид:

$$C(x,t) = C_0 \left( 1 - \sum_{i=0}^{\infty} \frac{4}{\pi(2i+1)} \sin\left(\frac{(2i+1)\pi x}{2l}\right) \exp\left(-\frac{(2i+1)^2 D \pi^2 t}{4l^2}\right) \right).$$

Средняя концентрация иммерсионного раствора внутри образца биоткани  $C(t)$  в каждый момент времени определяется выражением:

$$C(t) = C_0 \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left(-\frac{(2i+1)^2 t \pi^2 D}{4l^2}\right) \right). \quad (4)$$

В первом приближении уравнение (4) может быть переписано в виде:

$$C(t) \approx C_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right) \right), \quad (5)$$

По мере проникновения раствора иммерсионной жидкости в биоткань будет наблюдаться увеличение показателя преломления внутритканевой жидкости. Оценка величины показателя преломления внутритканевой жидкости в зависимости от времени диффузии может быть выполнена на основе закона Гладстона-Даля [6], согласно которому показатель преломления смеси невзаимодействующих жидкостей есть сумма произведений показателей преломления отдельных компонент смеси на объемные доли данных компонент.

Математически закон Гладстона-Даля записывается как:

$$n_{\Sigma} = \sum_i n_i C_i, \quad \text{где} \quad \sum_i C_i = 1. \quad (6)$$

Здесь  $n_{\Sigma}$  – показатель преломления многокомпонентной смеси невзаимодействующих жидкостей, а  $n_i$  и  $C_i$  – показатели преломления и объемные доли каждой компоненты. В случае двухкомпонентных растворов закон Гладстона-Даля имеет вид:

$$n_I(t) = (1 - C(t)) n_{base} + C(t) n_{osm}, \quad (7)$$

где  $n_{base}$  – показатель преломления внутритканевой жидкости кожи в начальный момент времени и  $n_{osm}$  – показатель преломления пропиленгликоля.

Спектральная зависимость показателя преломления внутритканевой жидкости кожи имеет вид [20]:

$$n_l(\lambda) = 1.351 + \frac{2134.2}{\lambda^2} + \frac{5.79 \times 10^8}{\lambda^4} - \frac{8.15 \times 10^{13}}{\lambda^6}, \quad (8)$$

где  $\lambda$  - длина волны, нм. Коллагеновые волокна представляют собой основной тип рассеивателей в фиброзных тканях и коже, и, следовательно, определяют их рассеивающие характеристики. Спектральная зависимость показателя преломления коллагеновых волокон имеет вид [21]:

$$n_s(\lambda) = 1.439 + \frac{15880.4}{\lambda^2} - \frac{1.48 \times 10^9}{\lambda^4} + \frac{4.39 \times 10^{13}}{\lambda^6}. \quad (9)$$

Оптические характеристики кожи определяются оптическими свойствами дермы (поскольку ее толщина является доминирующей по отношению к толщине других слоев кожи). В силу этого, оптическая модель кожи может быть представлена в виде слоя толщиной  $l$ , содержащего рассеиватели в виде бесконечно длинных тонких диэлектрических цилиндров со средним диаметром порядка 60-100 нм, расположенных параллельно поверхности образца. Спектральная зависимость показателя преломления данных рассеивателей описывается уравнением (9).

Для количественной оценки величины светорассеяния в коже будем использовать уравнение (10):

$$\mu_s = \frac{\varphi \pi x^3}{a} \frac{(m^2 - 1)^2}{8} \left( 1 + \frac{2}{(m^2 + 1)^2} \right) \frac{(1 - \varphi)^3}{1 + \varphi}, \quad (10)$$

где  $\varphi$  – объемная доля рассеивателей;  $m = n_s/n_l(t)$  – относительный показатель преломления рассеивающих частиц, определяемый с использованием уравнений (7) и (9);  $x = 2\pi n_l(t)a/\lambda$  – относительный размер рассеивателей и  $a$  – радиус рассеивателей.

Зависимость коэффициента коллимированного пропускания образца кожи, помещенного в раствор гипертонической жидкости, от времени имеет вид:

$$T_c(t) \approx \exp\left(-(\mu_a + \mu_s(t)) \times l(t)\right), \quad (11)$$

где  $\mu_a$  – коэффициент поглощения образца кожи. При проведении расчетов предполагается, что коэффициент поглощения не изменяется. Поскольку, в следствии дегидратации, толщина образцов кожи уменьшается, то учет изменения толщины выполнялся с помощью уравнения:

$$l(t) = l(t=0) - A \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (12)$$

в котором подгоночные параметры  $A$  и  $\tau$  определяются из дополнительных измерений.

Уравнения (1)-(12) определяют зависимость коэффициента коллимированного пропускания от концентрации раствора иммерсионной жидкости внутри образца кожи, т.е. формируют прямую задачу. Обратной задачей в данном случае является восстановление значения коэффициента диффузии по временной зависимости коллимированного пропускания. Эта задача решалась минимизацией целевого функционала:

$$f(D) = \sum_{i=1}^{N_t} \left( T_c(D, t_i) - T_c^*(t_i) \right)^2, \quad (13)$$

где  $N_t$  – общее количество экспериментальных точек, полученное при регистрации временной зависимости коллимированного пропускания на фиксированной длине волны;  $T_c(D, t)$  – значение коэффициента пропускания, рассчитанное по формуле (11) в момент времени  $t$  при заданном

значении  $D$ ;  $T_c^*(t)$  – экспериментально измеренное значение коэффициента пропускания в момент времени  $t$ .

### Результаты и обсуждение

В результате проведенных экспериментов была измерена кинетика изменения коллимированного пропускания кожи, под действием пропиленгликоля, в диапазоне 500-900 нм, а также кинетика изменения веса, толщины и площади каждого из образцов.

На рисунках 3 и 4 представлены спектры коллимированного пропускания одного из образцов и кинетика изменения коэффициента коллимированного пропускания этого образца в течение 140 минут. На рисунках 5-7 показаны типичные зависимости соответственно веса, площади и толщины исследуемых образцов.

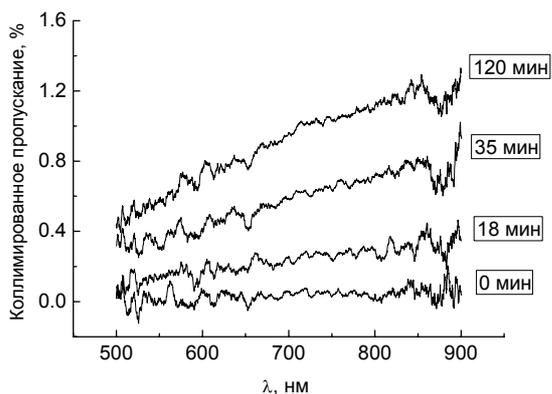


Рис. 3. Спектры коллимированного пропускания образца кожи крысы *ex vivo*, измеренные в различные моменты времени после помещения образца в пропиленгликоль

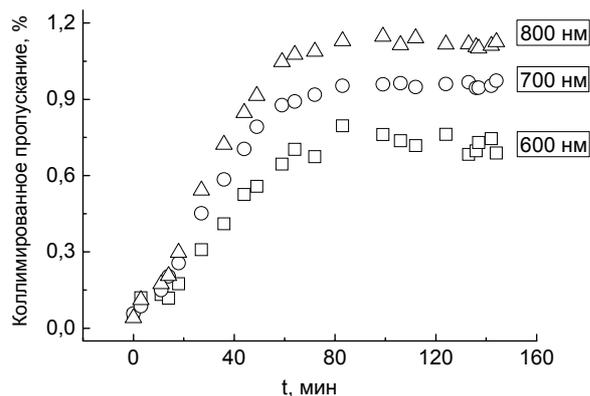


Рис. 4. Кинетика изменения коэффициента коллимированного пропускания образца кожи крысы *ex vivo* под действием пропиленгликоля, измеренная на нескольких длинах волн

Из рисунков 3 и 4 видно, что в начальный момент времени кожа представляет собой практически непрозрачную среду для видимого и ближнего ИК излучений. По мере проникновения пропиленгликоля во внутритканевую жидкость кожи наблюдается уменьшение рассеяния и, соответственно, увеличение коллимированного пропускания. Видно, что оптическое просветление образцов кожи происходит во всем видимом диапазоне длин волн с преобладанием в красной области спектра.

Из рисунков 4-7 следует, что пропускание коллимированного излучения, прошедшего через кожу, в среднем увеличилось примерно в 19-20 раз (для представленных на рисунке длин волн), вес образцов (за 90 минут измерений) уменьшился в среднем на 20-25%, толщина – на 25-30%, площадь – на 8%.

На рисунке 4 хорошо видно, что в течение первых 80 минут наблюдается рост коллимированного пропускания. При этом можно предположить, что диффузия пропиленгликоля в биоткань и воды из межтканевого пространства в окружающий раствор по градиенту концентрации происходит одновременно и оба этих процесса вносят свой вклад в увеличение коэффициента коллимированного пропускания в течение начального периода просветления. С процессом дегидратации связано также уменьшение веса, площади и толщины образцов кожи в данный период наблюдения (см. рис. 5-7).

Однако далее, начиная приблизительно с 90-ой минуты от начала просветления кожи, происходит незначительное снижение величины коллимированного пропускания, что можно объяснить результатом взаимодействия обновленной внутритканевой жидкости, в состав которой входит пропиленгликоль и меньшее количество воды, с гидратированными коллагеновыми и эластиновыми волокнами, у которых, за счет потери воды, увеличивается показатель преломления, что приводит к некоторому повышению рассеяния света на волокнах и «затемнению» биоткани (см. рис. 4).

Незначительное увеличение веса (см. рис. 5) и объема (см. рис. 6 и 7) образцов кожи наблюдаемое вслед за их достаточно резким снижением в течении первых 90 минут связано с возможностью связывания пропиленгликолем (гигроскопичность которого составляет 32% [22]) воды внутритканевого матрикса. Мы считаем, что на первом этапе взаимодействия наблюдается осмотическая дегидратация кожной ткани, однако после завершения диффузии пропиленгликоля в межтканевое вещество происходит связывание им молекул воды и соответствующее увеличение веса и объема образцов кожи.

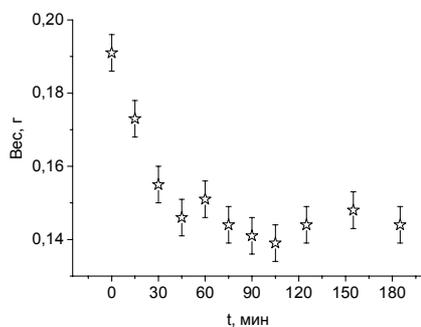


Рис. 5. Кинетика изменения веса образца кожи крысы *ex vivo* под действием пропиленгликоля

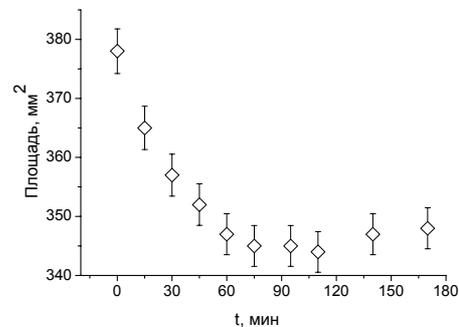


Рис. 6. Кинетика изменения площади образца кожи крысы *ex vivo* под действием пропиленгликоля

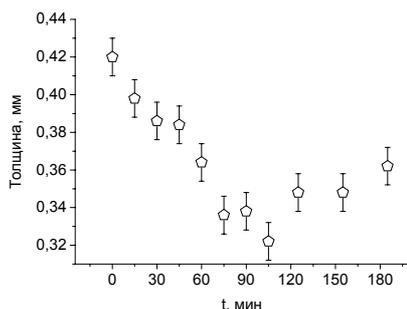


Рис. 7. Кинетика изменения толщины образца кожи крысы *ex vivo* под действием пропиленгликоля

Оценка коэффициента диффузии пропиленгликоля в коже была выполнена на основе анализа кинетики изменения коллимированного пропускания кожи крысы *ex vivo* с использованием алгоритма представленного в разделе «Материалы и методы». Значение коэффициента диффузии составило  $(1.35 \pm 0.95) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ .

#### Заключение

Полученные результаты показывают эффективность применения пропиленгликоля в качестве просветляющего агента для управления рассеивающими характеристиками кожи. В частности, наблюдается примерно 20-ти кратное увеличение коэффициента пропускания коллимированного излучения прошедшего через кожу в спектральном диапазоне 500-900 нм, что способствует увеличению глубины проникновения оптического излучения в биоткань.

Измеренное значение коэффициента диффузии пропиленгликоля в коже крысы *ex vivo* -  $(1.35 \pm 0.95) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-02-91176-ГФЕН\_a (РФ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д.А. Зимняков, В.В. Тучин // Квант. Электр. 2002. Т. 32. № 10. С. 849-867, 2002
2. Оптическая биомедицинская диагностика в 2 т. / под ред. В.В. Тучина, Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007
3. В.В. Тучин, Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях / М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010
4. В.В. Тучин, Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике / М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013.

5. V.V. Tuchin // Laser Physics. 2005. Vol. 15(8). P. 1109-1136.
6. E.A. Genina, A.N. Bashkatov, V.V. Tuchin // Expert Review of Medical Devices. 2010. Vol. 7(6). P. 825-842,
7. D. Zhu, K. Larin, Q. Luo, et al. // Laser & Photonics Reviews. 2013. Vol. 7(5). P. 732-757.
8. C.G. Rylander, O.F. Stumpp, T.E. Milner, et al. // J. Biomed. Opt. 2006. Vol. 11(4). P. 041117.
9. A.T. Yeh, J. Hirshburg // J. Biomed. Opt. 2006. Vol. 11(1). P. 014003.
10. X. Wen, Z. Mao, Z. Han, et al. // J. Biophotonics. 2010. Vol. 3(1-2). P. 44-52.
11. Э.А. Генина, А.Н. Башкатов, Ю.П. Синичкин и др. // Оптика и спектроскопия 2010. Т. 109. № 2. С. 1312-1319.
12. R.K. Wang, X. Xu, V.V. Tuchin, et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 2001. Vol. 18(7). P. 948-953.
13. V.V. Tuchin, G.B. Altshuler, A.A. Gavrilova, et al. // Lasers Surg. Med. 2006. Vol. 38(9). P. 824-836.
14. X. Xu, Q. Zhu // IEEE Transactions on Biomedical Engineering. 2008. Vol. 55(4). P. 1432-1437.
15. Z. Zhi, Z. Han, Q. Luo, et al. // J. Innov. Opt. Health Sci. 2009. Vol. 2(3). P. 269-278.
16. J. Wang, Y. Zhang, T.H. Xu, et al. // Laser Physics Letters. 2012. Vol. 9(6). P. 469-473.
17. X. Xu, Q. Zhu, C. Sun // J. Biomed. Opt. 2009. Vol. 14(3). P. 034042.
18. В.И. Перельман, Краткий справочник химика / М.: Гостехиздат химической литературы, 1954.
19. R.C. Rowe, P.J. Sheskey, M.E. Quinn (Eds.) Handbook of pharmaceutical excipients / Pharmaceutical Press and American Pharmacists Association, 2009.
20. A.N. Bashkatov, E.A. Genina, V.V. Tuchin // J. Innov. Opt. Health Sci. 2011. Vol. 4. № 1. P. 9-38.
21. A.N. Bashkatov, E.A. Genina, V.I. Kochubey, et al. // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4162. P. 265-268.
22. M. Payne, A.O. Barel, H.I. Maibach (Eds.) Handbook of Cosmetic Science and Technology / CRC Press: Taylor and Francis, 2006.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА КАЛИБРОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ КАПИЛЛЯРНОГО КРОВОТОКА МЕТОДОМ АНАЛИЗА КОНТРАСТА ЛАЗЕРНЫХ СПЕКЛОВ

*А. Д. Турыгин, И. В. Федосов, В. В. Тучин*

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

Предлагается методика калибровки системы визуализации динамики микроциркуляции крови методом анализа контраста лазерных спеклов.

### Введение

Анализ контраста лазерных спеклов (laser speckle contrast analysis - LASCA) представляет собой неинвазивный метод измерения и визуализации динамики капиллярного кровотока. Метод нашел применение главным образом в офтальмологии [1, 2]. Одним из первых приложений метода стало измерение микроциркуляции крови в сетчатке глаза. В последнее десятилетие анализ контраста лазерных спеклов стал одним из наиболее широко используемых методов *in vivo* измерения кровотока в тканях головного мозга в исследованиях на животных. Он используется для наблюдения изменений мозгового кровообращения в результате воздействия медикаментов, изменений, сопутствующих ишемии, инсульту [3,4].

По сравнению с другими методами визуализации потоков, такими как доплеровская ОКТ и лазерная доплеровская флоуметрия, LASCA оперирует с полным полем зрения, таким образом, не требует сканирования. Это позволяет проводить измерения в реальном масштабе времени.

Принцип метода LASCA заключается в освещении объекта лазерным пучком и регистрации рассеянного объектом света ПЗС или КМОП камерой. Полученное камерой изображение подвергается цифровой обработке, в ходе которой вычисляется пространственное распределение контраста лазерных спеклов. Если объект и составляющие его рассеиватели неподвижны, формируется спекл-картина с контрастом, близким к единице. Движение рассеивателей приводит к изменению спекл-картины в течение времени экспозиции и падению контраста. Таким образом, существует качественная связь между локальным значением контраста и скоростью рассеивателей. Несмотря на это, количественное соотношение между контрастом и скоростью не установлено и может зависеть от конфигурации установки. Для проведения абсолютных измерений скорости рассеивателей необходима калибровка [5, 6].

В работе предложен метод калибровки LASCA с помощью фантома в виде прозрачной пластиковой трубки, по которой с контролируемой скоростью пропускается окрашенная вода. Представлены полученные зависимости контраста как функции скорости. Проведено наблюдение капиллярного кровотока в ногтевом ложе пальца человека методом анализа контраста лазерных спеклов. Результаты сопоставлены с результатами калибровки.

### Материалы и методы

Для проведения исследований использовалась установка, схема которой изображена на рис. 1. Пучок когерентного излучения от источника L (полупроводниковый лазер с длиной волны 650 нм) расширяется до нужного сечения асферической линзой M1 и освещает объект S. Приемник D (монохромная КМОП-камера Uс480, Thorlabs, Германия) регистрирует спекл-картину в плоскости изображения, формируемого объективом M2 с фокусным расстоянием 50 мм (MVL50L, Tamron, Япония). Ирисовая диафрагма объектива P была закрыта до значения относительного отверстия 1/11.

Для обработки зарегистрированного камерой изображения в среде National Instruments LabView 8.5 была разработана программа, в режиме реального времени вычисляющая распределение локального контраста спеклов в поле зрения камеры.

Зарегистрированное изображение разбивалось на области 10×10 пикселей, в каждой из которых вычислялось локальное значение контраста как [5]:

$$K = \frac{\sigma}{\langle I \rangle}, \quad (1)$$

где  $\langle I \rangle$  - средняя интенсивность пикселей в области,  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение интенсивности. Полученный массив используется для построения карты контраста. Программа также позволяет измерять средний контраст в заданной оператором области. Исследование капиллярного кровотока в ногтевом ложе пальца проводилось при времени экспозиции 20 мс в нормальном состоянии и при временно остановленном кровообращении в руке.

Для калибровки зависимости контраста спеклов от скорости движения жидкости нами был разработан фантом кровенаполненной ткани, состоящей из прозрачной пластиковой трубки, через которую пропускался раствор, имитирующий оптические свойства крови. Схема фантома, использованного для калибровки, представлена на рис. 2. Емкости A и B соединены прозрачной пластиковой трубкой 1 с внутренним диаметром 3 мм, участок которой используется как объект для измерения контраста спеклов. Трубки 2 и 3 выведены на вертикальную планку с миллиметровой шкалой, что позволяет отслеживать уровень раствора в емкостях. Раствор течет из емкости с более высоким уровнем в емкость с более низким. Регулировка скорости протекания возможна за счет регулируемого зажима C, изменения разности уровней раствора в емкостях и вертикального перемещения емкости A. Шкала на емкости B позволяет измерять объемный расход раствора в мл/мин. Средняя скорость раствора в трубке вычисляется как отношение объемного расхода к площади сечения трубки.

В качестве тестового раствора, имитирующего оптические свойства крови, нами был использован раствор красной акварельной краски в воде. Концентрация краски в растворе, используемом в фантоме, была выбрана с тем, чтобы раствор имел близкий к крови полный коэффициент ослабления  $\mu_t$ . Значение  $\mu_t$  раствора измерялось методом коллимированного пропускания при помощи установки, показанной на рис. 3. Для используемого раствора оно составляет  $2,7 \text{ мм}^{-1}$ . Полный коэффициент ослабления для крови на длине волны 633 нм равен  $2,9 \text{ мм}^{-1}$  [2, 8].

*Методика калибровки.* С помощью зажима C была установлена средняя скорость течения 1 мм/с при разности уровней раствора в емкостях 10 см. Дальнейшая регулировка скорости достигались путем вертикального перемещения емкости A. При этом скорость течения раствора в трубке пропорциональна перепаду давления на ее концах, который, в свою очередь, линейно зависит от разности уровней раствора в емкостях. Было проведено измерение контраста лазерных спеклов от трубки для различных значений скорости раствора и построена калибровочная кривая.

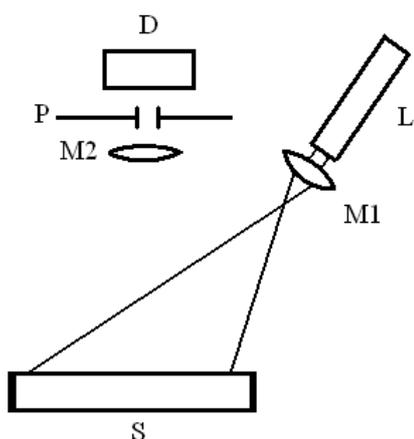


Рис. 1. Схема установки LASCA.

L – полупроводниковый лазерный модуль, M1 – асферическая линза, S – исследуемый объект, M2 – объектив, P – ирисовая диафрагма объектива, D – CMOS камера

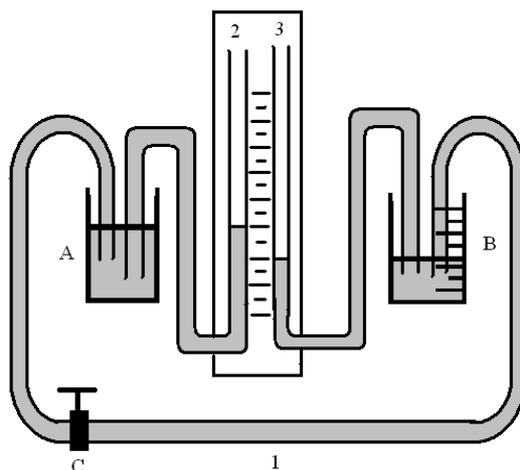


Рис. 2. Схема фантома, используемого для калибровки.

A, B – емкости для раствора, C – регулируемый зажим, I – прозрачная трубка, 2, 3 – трубки индикатора уровня жидкости

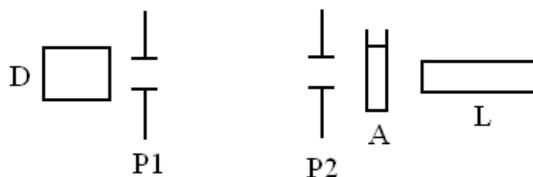


Рис. 3. Схема установки для измерения коллимированного пропускания.

L – полупроводниковый лазерный модуль с длиной волны 650 нм; D – измеритель мощности лазерного излучения (Newport, США); P1, P2 – диафрагмы диаметром 6 мм, расстояние между диафрагмами 300 мм; A – кювета толщиной 0,7 мм. Для вычисления полного коэффициента ослабления были проведены два измерения: с пустой кюветой и кюветой с раствором

## Результаты и обсуждение

Разработанное программное обеспечение позволило рассчитать пространственное распределение контраста и оценить относительные значения скоростей в области ногтевого ложа. Результаты представлены на рис. 4. Следует отметить, что значение контраста спеклов от неподвижных рассеивателей далеко от теоретического значения 1. На практике, значение контраста редко превышает 0,6. Это объясняется влиянием темнового тока, присутствующего у КМОП-камеры, а также возможным уменьшением контраста вследствие малого размера спеклов [7]. В случае, если характерный размер спеклов меньше размеров пикселя, происходит пространственное усреднение спекл-картины и снижение измеряемого контраста.

Разработанная система позволяет наблюдать динамику контраста спеклов в области ногтевого ложа при временной остановке и возобновлении кровообращения в руке. Временная зависимость контраста спеклов представлена на рис. 5. Непосредственно перед началом измерений на руку был наложен жгут. Жгут был ослаблен на отметке 60 с. Возобновление кровотока отразилось в резком падении контраста спеклов. Изрезанность графика объясняется как шумами камеры, так и произвольными движениями объекта.

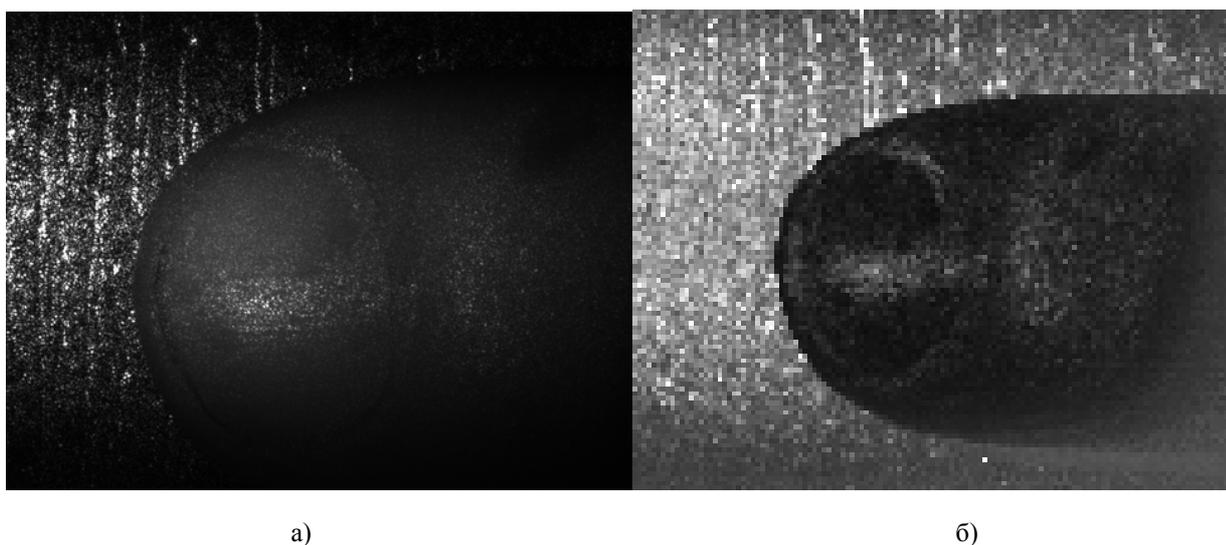


Рис. 4. Изображение ногтевого ложа в когерентном свете (а) и рассчитанное по нему распределение контраста лазерных спеклов (б)

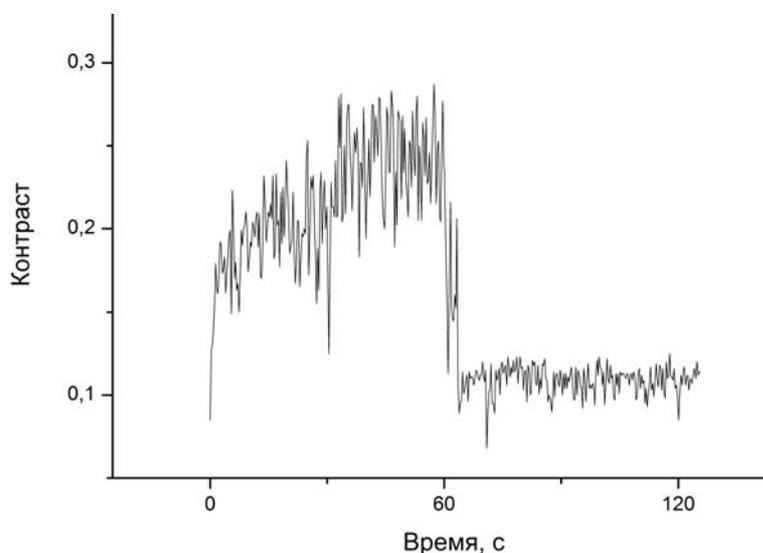


Рис. 5. Динамика контраста лазерных спеклов при временной остановке и возобновлении кровотока

Результаты калибровки. Зависимость контраста от скорости упорядоченного движения рассеивателей в фантоме представлена на рис. 7., измерения выполнялись при тех же условиях, что в предыдущем эксперименте. Локальные максимумы на этом графике возможно являются результатом флуктуаций концентрации краски. Относительно невысокое значение контраста при отсутствии упорядоченного движения рассеивателей объясняется наличием броуновского движения в растворе. В целом зависимость близка к экспоненциальному убыванию. Сплошной линией на рисунке показана линия регрессии, полученная методом наименьших квадратов для модели

$$K = a + b \exp(-V/q), \quad (2)$$

где  $K$  – контраст спекл-поля,  $V$  – средняя скорость потока,  $a$ ,  $b$ ,  $q$  – параметры модели. В случае, показанном на рис.7 параметры модели имеют значения:  $a = 0,05$ ;  $b = 0,13$ ;  $q = 180$  мкм/с. Модель с данными параметрами была использована нами для вычисления скорости микроциркуляции крови.

Полученная зависимость хорошо согласуется с результатами измерения капиллярного кровотока. Значения контраста при остановке кровотока соответствуют значениям для нулевых скоростей на градуировочной кривой. Значения контраста после восстановления кровотока

соответствуют скоростям около 100 - 150 мкм/с, что близко к физиологическим скоростям эритроцитов в капиллярной сети.

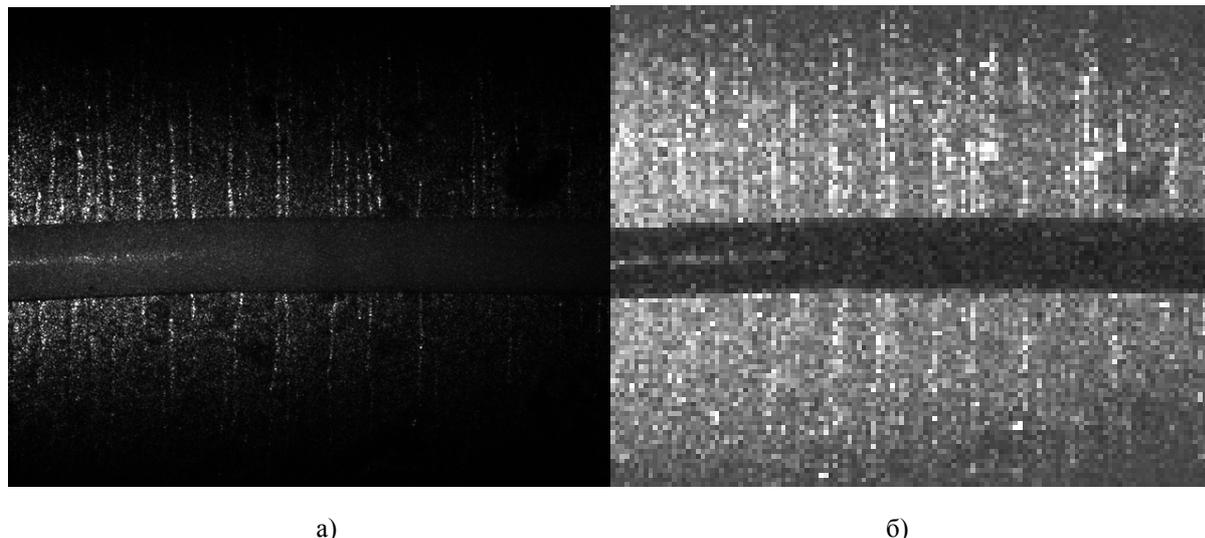


Рис. 6. изображение фантома в когерентном свете (а) и рассчитанное по изображению пространственное распределение контраста (б)

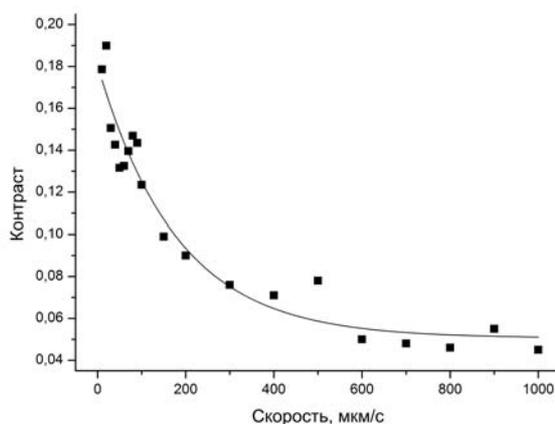


Рис. 7. Зависимость контраста от скорости упорядоченного движения частиц. Точки - результаты измерений, сплошная линия - линия регрессии экспоненциальной кривой

## Заключение

Нами разработана методика калибровки системы визуализации динамики микроциркуляции крови методом анализа контраста лазерных спеклов. В качестве модели биологической ткани нами была использована цилиндрическая прозрачная трубка внутренним диаметром 3 мм. Как известно, скорость течения в поперечном сечении такой трубки убывает пропорционально квадрату расстояния от оси трубы, достигая нулевого значения на ее стенках. Таким образом предложенный нам фантом в некоторой степени воспроизводит распределение скорости микроциркуляции по глубине в поверхностных слоях биологических тканей – в самых верхних слоях тканей, как правило, присутствуют только истинные капилляры скорость движения рассеивателей в которых минимальна, ниже расположены метартериолы, и еще глубже более крупные артериолы и венулы с наибольшей скоростью течения. Нами показано, что значения контраста спеклов, регистрируемых при рассеянии лазерного излучения на такой модели при средней скорости течения около 100 мкм/с находится в хорошем соответствии с результатами измерений, выполненных на сосудах ногтевого ложа.

Разработанная нами гидравлическая система обеспечивает точную регулировку скорости течения в широких пределах и при этом полностью исключает пульсацию потока, которая имеет место, например, при использовании автоматического шприца для побуждения течения жидкости через фантом микроциркуляторного русла.

Работа выполнена при поддержке грантом Президента Российской Федерации НШ-1177.2012.2; грантом РФФИ 13-02-91176-ГНСФ\_а; грантом 224014 Photonics4life-FP7-ICT-2007-2; и грантом FiDiPro TEKES 40111/11), Finland.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. A. Voas, A. K. Dunn // Journal of Biomedical Optics. 2010. Vol. 15. P. 011109.
2. В. В. Тучин, Оптическая биомедицинская диагностика. М.: Физматлит, 2007. 368 с.
3. Z. C. Luo, Z. J. Yuan, Y. T. Pan, et al. // Opt. Lett. 2009. Vol. 34(9). P. 1480–1482.
4. A. B. Parthasarathy, S. M. S. Kazmi, A. K. Dunn // Biomed. Opt. Express. 2010. Vol. 1(1). P. 246–259.
5. D. Briers, D. D. Duncan, E. Hirst, et al. // Journal of Biomedical Optics. 2013. Vol. 18(6). P. 066018
6. A. B. Parthasarathy, W. J. Tom, A. Gopal, et al. // Opt. Express. 2008. Vol. 16. P. 1975–1989.
7. D. Briers, G. Richards, Xiao Wei He // Journal of Biomedical Optics. 1999. Vol. 4(1). P. 164–175.
8. S. T. Flock, B. C. Wilson, M. S. Patterson // Med. Phys. 1987. V. 14. P. 835–841
9. Физиология человека: В 3-х томах, Т.2. Под редакцией Р.Шмидта и Г.Тевса. М.: Мир. 2005. С. 314

### ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО ДОПЛЕРОВСКОГО АНЕМОМЕТРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ТЕЧЕНИЯ В ФАНТОМАХ КРОВЕНОСНЫХ МИКРОСОСУДОВ

*М.А. Бороздова, И.В. Федосов, В.В. Тучин*

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

В работе представлены результаты, полученные с использованием фантомов кровеносных сосудов брыжейки. Исследован эффект суперпозиции доплеровских сдвигов частоты в случае, когда диаметр исследуемого микрососуда меньше линейных размеров измерительного объема лазерного доплеровского анемометра. Установлено, что спектр мощности сигнала ЛДА при измерении скорости кровотока в таком сосуде может быть интерпретирован как суперпозиция доплеровских пиков и имеет вид ступеньки, обрывающейся на некоторой граничной частоте.

#### Введение

Исследование кровообращения в микрососудах представляет большой интерес, так как микроциркуляторное русло это наиболее функционально важный отдел кровеносной системы, в котором осуществляется обмен между кровью и интерстициальной жидкостью [1]. Изучение микроциркуляции кровотока осложняется малым размером сосудов микроциркуляторного русла и их высокой чувствительностью к механическим и тепловым воздействиям. В связи с этим для современной медицины и биологии особенное значение имеют неинвазивные, например, оптические методы исследования, использование которых не нарушает целостности микрососудов и оказывает минимально возможное влияние на динамику микроциркуляции крови [2]. К оптическим методам исследования динамики микроциркуляции относятся диффузионно волновая спектроскопия [3, 4], лазерная доплеровская флоуметрия [5], доплеровская когерентно-оптическая томография [6], капилляроскопия [7-9], лазерная доплеровская анемометрия [10-12].

Диффузионно-волновая спектроскопия и лазерная доплеровская флоуметрия применяются для оценки тканевой перфузии и степени оксигенации гемоглобина, однако данные методы не дают количественных значений скорости кровотока в отдельных микрососудах.

Доплеровская когерентно-оптическая томография (ДОКТ) позволяет визуализировать профиль распределения скорости потока в сравнительно крупных, диаметром несколько десятков микрометров, артериолах и венах, но не позволяет наблюдать движение крови в отдельных капиллярах. Кроме того, ДОКТ наиболее приспособлена для измерения скорости потоков, направленных вдоль оптической оси объектива, то есть, перпендикулярно поверхности исследуемого участка ткани [12].

Методы прижизненной капилляроскопии позволяют наблюдать движение отдельных клеток крови в тончайших поверхностных капиллярах на отдельных участках, например, в ногтевом валике человека, в ушах, брыжейке лабораторных животных. Однако данный метод не может быть использован для измерения скорости потока в сосудах диаметром 20 мкм и более, так как в таких сосудах отдельные клетки не различимы в потоке крови.

Кроме перечисленных методов, для исследования динамики микроциркуляции крови в отдельных сосудах микроциркуляторного русла диаметром от 3 до 100 мкм может быть использован метод лазерной доплеровской анемометрии, в основе которого лежит регистрация величины доплеровского сдвига частоты излучения, рассеянного на частицах, движущихся в потоке жидкости или газа. Данный метод получил широкое распространение в ряде областей науки и техники, в частности, в экспериментальной аэро- и гидродинамике, а также применялся в ряде случаев для измерения скорости течения крови в малых сосудах человека и животных [13], [14], [15]. Основной проблемой применения данного метода является значительное влияние многократного рассеяния света в биологических тканях и цельной крови, что ограничивает область применения мелкими сосудами терминального отдела кровеносной системы. Однако данный метод удобен для мониторинга локального состояния микроциркуляции крови и лимфы в случаях, когда прижизненная микроскопия невозможна или затруднительна, например, если невозможно использовать микрообъективы с коротким рабочим отрезком.

Целью данной работы было изучение влияния рассеивающих свойств крови на формирование сигнала лазерного доплеровского анемометра при прижизненном мониторинге скорости кровотока в сосудах брыжейки крысы и других лабораторных животных. В данной работе представлены результаты, полученные с использованием фантомов кровеносных сосудов брыжейки. Полученные результаты сопоставлены с результатами измерения локальной скорости ламинарного течения в трубе большого диаметра. Исследован эффект суперпозиции доплеровских сдвигов частоты в случае, когда диаметр исследуемого микрососуда меньше линейных размеров измерительного объема лазерного доплеровского анемометра.

#### Материалы и методы

В данной работе нами был использован лазерный доплеровский анемометр (ЛДА), разработанный нами ранее для исследования скорости потоков в каналах различной формы. ЛДА (рис. 1) состоит из источника лазерного излучения – непрерывного полупроводникового лазера мощностью 3 мВт на длине волны излучения 650 нм, со встроенным коллиматором. Пучок лазерного излучения с помощью призмы-ромба разделяется на два параллельных пучка, после чего они фокусируются объективом внутри потока жидкости. Измерительный объем ЛДА образован пересечением пучков лазерного излучения, интерферирующих между собой, при этом в измерительном объеме формируется система интерференционных полос, ориентированных поперек направления потока. Когда частица, движущаяся в потоке, пересекает участки измерительного объема, в которых интенсивность отлична от нуля, она рассеивает свет в направлении детектора. Таким образом, при прохождении частицы через измерительный объем, детектор регистрирует модулированный импульс, причем частота модуляции пропорциональна скорости движения частицы. Нерассеянные составляющие лазерных пучков фильтруются при помощи апертурной диафрагмы. Излучение, рассеянное на содержащихся в жидкости частицах, собирается при помощи двухлинзового объектива и направляется на фотодетектор. Как правило, сигнал фотодетектора в ЛДА представляет собой сложный сигнал, содержащий множество колебаний с различными частотами. Поэтому для того, чтобы определить частоты доплеровского сдвига, необходимо исследовать частотный спектр этого сигнала. Электрический сигнал фотодетектора поступает на усилитель и регистрируется при помощи звуковой карты персонального компьютера. Анализ спектра электрического сигнала производится при помощи программного пакета LabView (National Instruments Inc., USA).

Частота модуляции сигнала фотодетектора  $\omega_d$  связана со скоростью частицы, пересекающей измерительный объем, соотношением [10]:

$$\omega_d = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{u} = \mathbf{K} \mathbf{u} , \quad (1)$$

где  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$  – волновые векторы пучков лазерного излучения, формирующих измерительный объем,  $\mathbf{u}$  – вектор скорости частицы.

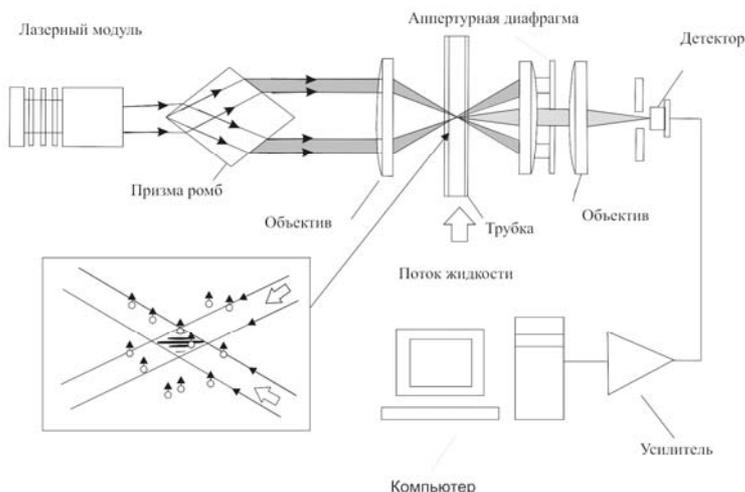


Рис .1. Схема лазерного доплеровского анемометра

Модуль разностного волнового вектора в среде с показателем преломления  $n$  имеет величину

$$|\mathbf{K}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2)$$

$\lambda$  - длина волны излучения лазера,  $\alpha$  - угол между зондирующими лазерными пучками. в нашем случае  $14,36^\circ$ .

Размер измерительного объема определялся при помощи измерительного микроскопа состоящего из объектива с увеличением  $40\times$  и цифровой камеры. Микроскоп крепился на штативе на оси объектива ЛДА. Изображение поперечного сечения измерительного объема в воздухе представлено на рис. 2. Измерительный объем имеет форму эллипсоида, вытянутого вдоль направления распространения лазерных пучков, диаметр около 30 мкм, полная длина – 200 мкм. Период интерференционных полос в воздухе 2 мкм.

Сигнал фотодетектора регистрировался при помощи звуковой карты персонального компьютера. Спектральный анализ осуществлялся в реальном масштабе времени при помощи программного обеспечения, разработанного в среде LabView 8.5 (National Instruments, США). Для оценки спектра мощности сигнала используется ряд зарегистрированных последовательностей отсчетов. Для каждой из последовательностей методом быстрого преобразования Фурье вычисляется модифицированная периодограмма с окном данных Ханнинга. Вычисленные периодограммы записываются в кольцевой буфер, который обновляется по мере регистрации новых последовательностей отсчетов АЦП. Оценка спектра мощности в каждый момент времени вычисляется как среднее по всем периодограммам, содержащимся в кольцевом буфере.

В случае, когда спектр сигнала имеет выраженный максимум – при однородной скорости потока в пределах измерительного объема низкой концентрации рассеивающих частиц в потоке, положение этого максимума может быть определено автоматически. Для этого из спектра мощности выделяется область частот, в которой содержится предполагаемый максимум. При этом из анализа исключается низкочастотная часть спектра, обусловленная импульсной модуляцией сигнала фотодетектора. Затем из спектра исключаются частотные компоненты, мощность которых не превышает половины максимальной мощности в выделенном интервале частот. Детектирование пиковой частоты производится по преобразованному таким образом спектру по формуле

$$\omega_p = \frac{\sum P(\omega)\omega}{\sum P(\omega)} \quad (3)$$

$\omega_p$  – пиковая частота,  $\omega$  – частота,  $P(\omega)$  - спектральная плотность мощности. Полученные значения пиковой частоты используются для вычисления скорости потока по формуле (1). Измеренные значения скорости могут быть записаны в таблицу по команде оператора.

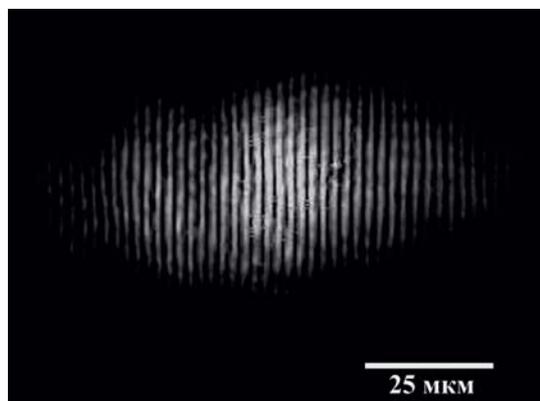


Рис. 2. Поперечное сечение измерительного объема ЛДА, вид вдоль оптической оси объектива

Под действием постоянной разности давлений в цилиндрической трубке, устанавливается течение жидкости, так как длина трубки превышает, длину начального участка, необходимую для развития ламинарного течения в трубке, течение жидкости в ней подчиняется закону Пуазеля (4), секундный объёмный расход жидкости пропорционален перепаду давления на единицу длины трубки (градиенту давления в трубе) и четвёртой степени радиуса трубы [16]

$$Q = \frac{\pi \Delta P}{8 \nu l} R^4, \quad (4)$$

где  $\Delta P$  - разность давлений на концах трубы,  $R$  – радиус трубы,  $\nu$  - динамическая вязкость жидкости,  $l$  – длина трубы,  $V_{cp}$  - средняя скорость потока. Скорость потока распределяется в поперечном сечении трубы по следующему закону [16]:

$$V(r) = \begin{cases} V_{\max} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right), & \text{при } r \leq R \\ 0, & \text{при } r > R \end{cases} \quad (5)$$

Проверка работоспособности ЛДА и отладка программного обеспечения производилась на ламинарном течении в стеклянной трубке с внутренним диаметром 3 мм. Для создания ламинарного течения в цилиндрической трубе используется гидравлическая система, состоящая из двух пластиковых емкостей, закрепленных на штативе и соединенных при помощи гибких подводящих трубок со стеклянной трубкой с внутренним диаметром 3 мм и длиной 300 мм. Одна из емкостей может перемещаться по вертикали для создания разности давлений. Для ограничения скорости течения жидкости в трубе на подводящей трубке установлен винтовой зажим. В качестве исследуемой жидкости используется раствор цинковых белил в воде.

Для прижизненного наблюдения микроциркуляции крови используются легко доступные и прозрачные участки органов и тканей, наиболее распространенными среди которых являются брыжейки тонкой кишки или аппендикса крысы. Брыжейка представляет собой пленку из соединительной ткани, в которой заключены кровеносные и лимфатические сосуды. Важным преимуществом брыжейки является возможность наблюдения кровеносных сосудов в проходящем свете. В данной работе в качестве фантома кровеносного сосуда брыжейки мы использовали стеклянный капилляр с наружным диаметром 1 мм и внутренним 100 мкм. Капилляр был расположен горизонтально и присоединен к коротким отрезкам пластиковых трубок внутренним

диаметром 2 мм. Жидкость вводилась в одну из этих трубок с помощью шприца с иглой. Затем к одной из трубок присоединялась воздушная система, при помощи которой создавалась разность давлений, засасывающая жидкость в капилляр. Давление в воздушной системе регулировалось с помощью шприца и U-образного манометра. В качестве модели крови была использована суспензия полистирольных сфер диаметром 1,5 мкм в воде с концентрацией  $2 \times 10^5 \text{ мл}^{-1}$  [17].

### Результаты и обсуждение

Разработанный нами ЛДА и программное обеспечение для анализа сигналов позволяют измерить скорость течения в каналах различного сечения. На рис. 4 представлен спектр мощности сигнала фотодетектора, соответствующий положению измерительного объема на оси потока в трубке с внутренним диаметром 3 мм. На рис.5 показан профиль распределения скорости потока в трубе цилиндрического сечения. Точками показаны измеренные значения скорости потока. Сплошная линия – регрессионная кривая, полученная методом наименьших квадратов. Несоответствие ширины профиля диаметру трубки обусловлено преломлением лазерных лучей на границе воздух-стекло и стекло-вода при входе их в трубку.

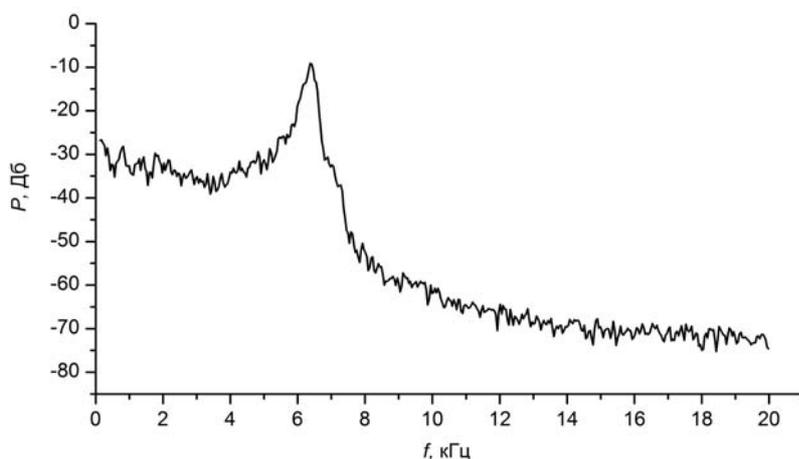


Рис.4. Спектр мощности сигнала ЛДА при измерении скорости потока на оси цилиндрической трубки диаметром 3 мм

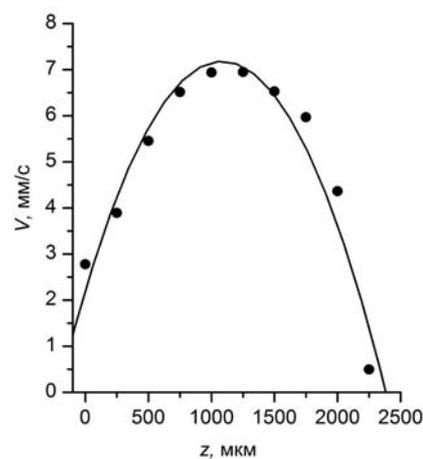


Рис. 5. Профиль распределения скорости в поперечном сечении трубки

Было выполнено измерение скорости потока в капилляре диаметром 100 мкм при различных концентрациях рассеивателей. Особенностью измерений было то, что диаметр капилляра был значительно меньше длины измерительного объема ЛДА. При этом в измерительном объеме присутствуют частицы, движущиеся с различными скоростями – от нулевой до максимальной. В результате спектр мощности сигнала ЛДА расширяется и принимает вид ступеньки, резко обрывающейся на некоторой граничной частоте, соответствующей максимальной скорости движения частиц на оси потока.

На рис. 6 проверена зависимость спектра мощности от перекрытия правого и левого пучка лазерного излучения. На рисунке видно, что основной вклад в модуляцию рассеянного света вносит именно интерференционная картина, которая формируется в измерительном объеме при облучении его двумя пересекающимися пучками лазерного излучения. При освещении измерительного объема каждым из этих пучков по отдельности в спектре присутствует только низкочастотная составляющая. Измерение проведено при усреднении по 20 периодограммам и концентрации полистирольных сфер  $2 \times 10^5 \text{ мл}^{-1}$ .

Также была исследована зависимость формы спектра мощности от давления в тонком капилляре диаметром 100 мкм. На рис. 7 показаны спектры мощности, зарегистрированные при давлении 196 и 784 Па. Так как скорость течения в трубе изменяется прямо пропорционально давлению, то следовало бы ожидать, что граничная частота увеличится в два раза. Однако мы видим, что граничная частота кривой 2 практически в три раза выше, чем кривой 1. Подобное расхождение может быть связано с неточностью в установлении давления, но также оно может

быть обусловлено расширением доплеровского пика, соответствующего максимальной скорости потока в капилляре.

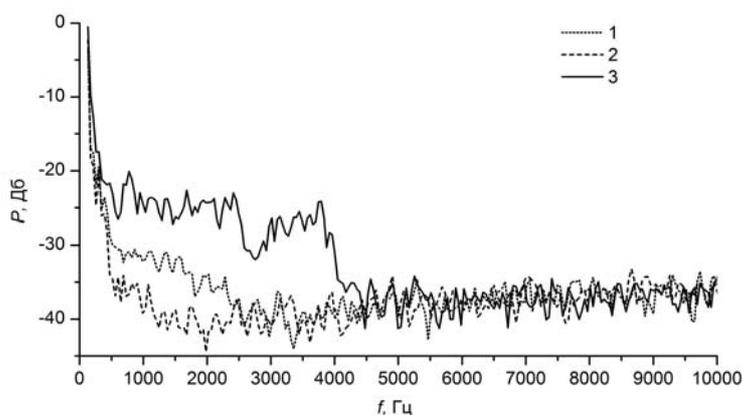


Рис. 6. Спектр мощности сигнала ЛДА в случае, когда перекрыт первый пучок (1) или второй пучок (2), и когда открыты оба пучка (3)

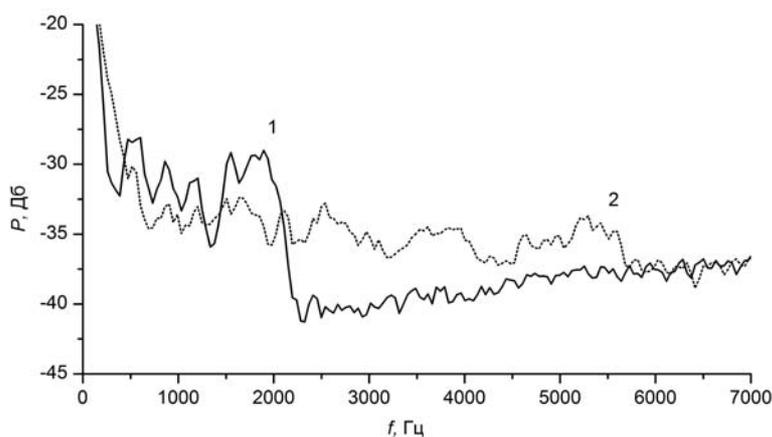


Рис. 7. Спектр мощности в зависимости от давления в тонком капилляре 1 – 196 Па, 2 – 784 Па

## Заключение

В данной работе представлены результаты, полученные с использованием фантомов кровеносных сосудов брыжейки. Результаты сопоставлены с результатами измерения локальной скорости ламинарного течения в трубе большого диаметра. Исследован эффект суперпозиции доплеровских сдвигов частоты в случае, когда диаметр исследуемого микрососуда меньше линейных размеров измерительного объема лазерного доплеровского анемометра. В результате экспериментов, выполненных с использованием фантома кровеносного сосуда брыжейки, нами было установлено, что спектр мощности сигнала ЛДА при измерении скорости кровотока в таком сосуде может быть интерпретирован как суперпозиция доплеровских пиков и имеет вид ступеньки, обрывающейся на некоторой граничной частоте.

Работа выполнена при поддержке грантом Президента Российской Федерации НШ-1177.2012.2; грантом РФФИ 13-02-91176-ГНСФ\_а; грантом 224014 Photonics4life-FP7-ICT-2007-2; и грантом FiDiPro TEKES 40111/11), Finland.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физиология человека: В 3-х томах, Т.2. Под редакцией Р.Шмидта и Г.Тевса. М.: Мир. 2005. С. 314.
2. Оптическая биомедицинская диагностика. В 2-х томах, Т.1. Под редакцией В.В. Тучина (Перевод с английского). М.: Физматлит. 2007. С. 560. ISBN 978-5-221-0769-3.
3. A. T. Reisner, P. A. Shaltis, D. McCombie, et al. // Anesthesiology. 2008. Vol. 108. P. 950-958.
4. K. H. Shelley, D. H. Jablonka, A. A. Awad, et al. // Anesth Analg. 2006. Vol. 103. P. 372-377.
5. M. Leahy, G. E. Nilson // Proc. SPIE. 2010. Vol. 7563, doi:10.1117/12.843780.

6. J.A. Izatt, M. D. Kulkarny, S. Yazdanfar, et al. // Opt. Lett. 1997. V.22. P.1439-1441.
7. F. Junga, B. Leithauserb, R. Sternitzkyc, et al. // Clin. Hemorheol. Microcirc. 2011. Vol. 49. P. 243–250.
8. A. Campanati, A. Savelli, L. Sandroni, et al. // Dermatol Surg. 2010. Vol. 36(9). P. 1439-44.
9. E. A. Francischetti, E. Tibirica, E.G. da Silva, et al. // Microvasc Res. 2011. Vol. 81(3). P. 325-30.
10. I. Fedosov and V. Tuchin, Bioflow Measuring: Laser Doppler and Speckle Techniques, N.Y.: Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 2013. P. 487-564.
11. C. E. Riva, B. L. Petrig, R. D. Shonat, et al. // Appl Opt. 1989. Vol. 28(6). P. 1078-83.
12. C. E. Riva, B. Ross, G. B. Benedek // Invest. Ophthalmol. 1972. Vol. 11. P. 936-944.
13. T.F. Gilbert, E.R. Charles // Laser Doppler measurements of blood velocity in human retinal vessels // Eye Research Institute of Retina Foundation. Boston. Massachusetts. 02114 (Received 1 October 1977).
14. Nagai Masanori, Kiyofumi Matsuda, Junji Ohtsubo, et al. // Optical Engineering. 1993. Vol. 32(1). P. 15-20.
15. I. Fredriksson, M. Larsson, T. Strömberg // Optical Diagnostics and Sensing. 2006. Vol. VI. P.6094.
16. Л. Г. Лойцянский Механика жидкости и газа. М.: Дрофа, 2003. 840 с.
17. V. Backman, R. Gurjar, K. Badizadegan, et al. // IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr. 1999. Vol. 5. P.1019.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОЖИ IN VIVO ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ГИПЕРОСМОТИЧЕСКОГО АГЕНТА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ОПТИЧЕСКОЙ И ТЕРАГЕРЦОВОЙ ДИАГНОСТИКИ

*К.Н. Колесникова,<sup>1</sup> Е.М. Галкина,<sup>2</sup> А.В. Каракаева,<sup>2</sup> С.Р. Ути,<sup>2</sup>  
Е.А. Колесникова,<sup>1</sup> В.В. Тучин<sup>1,3,4</sup>*

<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

<sup>2</sup>*Клиника и кафедра кожных и венерических болезней ГБОУ ВПО «Саратовский государственный медицинский университет им. В.И.Разумовского», Россия*

<sup>3</sup>*Институт точной механики и управления РАН, Россия*

<sup>4</sup>*Университет Оулу, Финляндия*

Клинически доказана возможность использования измерений TEWL, температуры и эритемы кожи для мониторинга временного обезвоживания эпидермиса кожи человека при местном применении иммерсионного гиперосмотического агента.

### Введение

Для диагностики состояния кожного покрова с успехом используются методы, основанные на мониторинге биофизических параметров кожи, в качестве которых могут вступать индекс эритемы и меланина, увлажнение и температура. Все эти параметры важно учитывать при использовании терагерцового излучения для диагностики кожных патологий, включая новообразования, особенно при использовании разрабатываемого в настоящей работе иммерсионного метода для повышения контраста изображения и глубины зондирования кожи [1]. Эритема – это заметная реакция кожи человека на внешнее воздействие, проявляющаяся в виде покраснения кожи, причиной которого является увеличение объема крови в поверхностных и глубоких кровеносных сплетениях дермы. Эритема может проявляться при механических воздействиях на кожу, при кожных воспалительных или аллергических реакциях или в результате действия ультрафиолетового излучения. Измерение индекса эритемы позволяет проводить диагностику воспалительных процессов, определять состояние кожи под влиянием внешних воздействий, проводить диагностику состояния кожного покрова в процессе лечения и т.д.

Как известно, кожа состоит из трех основных слоев - эпидермиса, дермы и гиподермы. На поверхности эпидермиса находится очень тонкий водно-жировой слой, который состоит в основном из секрета сальных желез, что предотвращает чрезмерную потерю воды и в некоторой степени чрезкожное проникновение вредных веществ. Эпидермис, в свою очередь, состоит из 5 различных слоев. В нижнем, базальном слое, происходит деление клеток и «выталкивание» уже образовавшихся клеток в верхние слои, где они уплощаются по мере движения вверх и, в конце концов, отмирают, образуя верхний роговой слой эпидермиса. Мертвые, ороговевшие клетки, обновляются примерно каждые 3 недели. Именно роговой слой является барьером как для проникновения вредных веществ и бактерий извне, так и испарения воды изнутри. В то время как

количество воды во внутренних слоях кожи является довольно постоянным и значительным, и оно находится в равновесии с другими органами (около 60-70%), увлажнение рогового слоя зависит от различных факторов, таких как скорость диффузии воды через эпидермис, скорость испарения воды с поверхности кожи, способность рогового слоя удерживать воду.

Когда речь идет об увлажнении кожи, правильно говорить о содержании влаги именно в роговом слое. Хотя очевидно, что изменение увлажнения рогового слоя изменяет градиент концентрации воды по глубине кожи от верхних слоев живого эпидермиса вплоть до дермы, где содержание воды более или менее постоянно.

Большинство биологических тканей сильно рассеивает зондирующий свет в видимом и ближнем ИК диапазонах. Многократное рассеяния света существенно снижает пространственное разрешение и контраст изображения и ограничивает эффективную глубину зондирования в методах высокоразрешающей оптической визуализации. Метод оптической иммерсии (оптического просветления) часто используется для уменьшения рассеяния путем местного применения биосовместимых химических, оптически просветляющих агентов (ОПА) [2-4]. В терагерцовом диапазоне длин волн рассеяние излучения на неоднородностях биотканей незначительно. Проницаемость излучения в ткань определяется не рассеянием, а поглощением воды. Коэффициент поглощения может достигать нескольких сотен обратных сантиметров [1]. Поскольку большинство ОПА обладают дегидратирующим действием [2-4], оказывается возможным временно снизить содержание воды в ткани и тем самым уменьшить ее коэффициент поглощения или соответственно увеличить глубину зондирования терагерцового излучения, что важно для диагностики предраковых состояний кожи.

В настоящей работе представлены результаты тестирования дегидратирующего агента 50%-ного раствора фруктозы в воде (20%) и спирте (30%) ( $n=1.415$ ) при клинических исследованиях для 10 добровольцев (20 рук).

#### Материалы и методы

Определение биофизических параметров кожи проводилось с помощью аппарата для диагностики кожи Callegari серии Soft Plus (тестер косметологический Soft Plus STANDART) (Callegari, Италия). Данный прибор позволяет проводить аппаратную диагностику кожи, результаты которой представляются в наглядной цифровой или графической форме с указанием границ нормы. Soft Plus (рис.1) оснащен встроенным процессором, благодаря которому аппарат для диагностики кожи автоматически интерпретирует результаты тестирования. Аппарат Soft Plus позволяет оценить большинство функциональных параметров кожи, таких как увлажнение, температура, жирность, pH (кислотно-щелочной баланс), эластичность кожи, содержание меланина, фототип кожи и др.

В данном исследовании с помощью аппарата Soft Plus производилась оценка двух параметров – увлажнения и температуры, в зависимости от времени воздействия иммерсионного агента.

Измерение увлажнения рогового слоя на аппарате Soft Plus осуществляется с помощью хорошо известного емкостного метода [5-7]. Принцип метода состоит в измерении электрического тока, проходящего через конденсатор. В простейшей форме, конденсатор состоит из двух проводящих пластин, разделенных изолирующим диэлектрическим материалом. В конденсаторе, образованном кожей и измерительным зондом, в качестве одной проводящей пластины выступает поверхность зонда, в качестве другой – соответственно, глубокий (хорошо гидратированный) слой кожи. Роговой слой, образованный мертвыми ороговевшими клетками, диспергированными в липидной среде, представляет собой отличный барьер для прохождения как химических веществ, так и электрического тока, поэтому его можно считать диэлектрической средой (диэлектрическая проницаемость безводного рогового слоя обычно ниже 5). Диэлектрическая постоянная воды значительно выше (81), таким образом, если в роговом слое содержится вода, его диэлектрические свойства сильно меняются. По измеренной величине тока, текущего через роговой слой, можно оценить диэлектрическую проницаемость гидратированного рогового слоя и рассчитать содержание влаги. Для измерения увлажнения кожи применялся специальный датчик, который

позволяет оказывать постоянное небольшое давление на кожу, что не нарушает физиологических процессов и значительно повышает точность измерений.



Рис.1. Аппарат для диагностики кожи Callegari серии Soft Plus

Кожа регулирует температуру тела за счет изменения количества крови, протекающей через кожу, расширяя и сужая кровеносные капилляры кожи, а также за счет испарения пота. Кровеносные капилляры кожи и потовые железы находятся под автономным контролем. Измерение температуры на аппарате Soft Plus осуществлялось с помощью бесконтактного инфракрасного датчика, способного измерять температуру в диапазоне 20-40°C с точностью 0,1° С. При наведении датчика на кожу появлялись два красных круглых размытых пятна диаметром около 3 мм. Для достижения оптимального расстояния от датчика до поверхности биоткани необходимо было зафиксировать датчик в положении, когда два пятна сходятся в одно. После этого происходило измерение температуры исследуемого участка на основе получения инфракрасного излучения, поступающего от диагностируемого объекта, которое затем преобразовывается в электрический сигнал.

Также в качестве диагностируемого параметра выступал индекс эритемы, который определялся при помощи эритемомеланинометра (ЭММ, СГУ) (рис.2) [8].

Принцип действия ЭММ основан на особенностях отражения кожей излучения в желто-зеленой и красной областях спектра [8, 9]. Спектр отраженного кожей излучения формируется за счет происходящих в коже процессов светорассеяния и ослабления выходящего из кожи излучения за счет поглощения хромофорами кожи. В видимом диапазоне спектра основными хромофорами, формирующими спектральный состав выходящего из кожи излучения, являются гемоглобин крови и меланин. От содержания этих хромофоров напрямую зависят, соответственно, индекс эритемы и индекс пигментации кожи. Индексы определяются путем сравнения величин оптической плотности кожи в различных спектральных интервалах. Например, индекс эритемы определяется как величина, пропорциональная площади под кривой спектральной зависимости оптической плотности кожи в желто-зеленой области спектра.

В основу прибора ЭММ положен трехволновой метод, позволяющий измерять одновременно индексы эритемы и меланиновой пигментации, при этом индекс эритемы определяется с учетом поглощения меланина. Метод основан на измерении коэффициентов отражения кожи и последующем определении оптической плотности на трех длинах волн, две из которых ( $\lambda_2=650$  нм,  $\lambda_3=710$  нм) лежат в красной области спектра и служат для определения индекса меланина. Комбинация значений оптической плотности, одно из которых ( $OD_1$ ) определено в желто-зеленой области спектра ( $\lambda_1=560$  нм), а второе ( $OD_2$ ) - в красной ( $\lambda_2=650$  нм), позволяет определить индекс эритемы  $E$  по формуле (1):

$$E = 100 \left[ OD_1 - OD_2 - \frac{M}{k} \Delta\lambda_{12} \right], \quad (1)$$

где  $M$  – индекс меланина,  $k$  – нормировочный множитель,  $\Delta\lambda_{12} = \lambda_2 - \lambda_1$ .

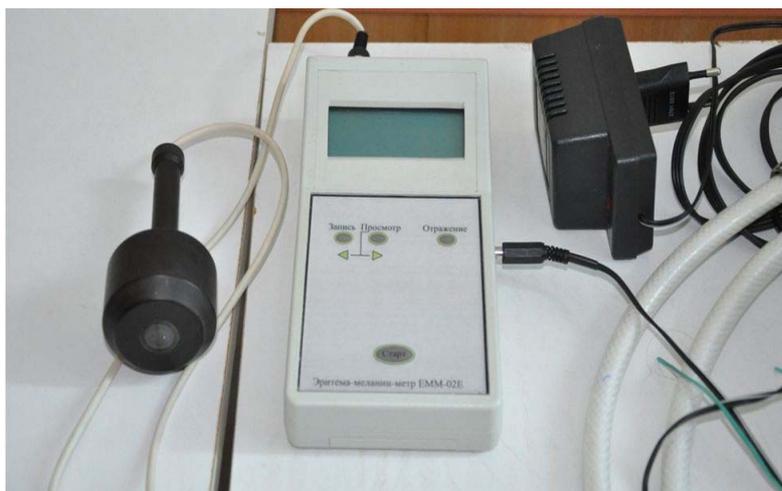


Рис.2. Эритемомеланинометр

Конструктивно прибор выполнен в виде трех блоков: оптической головки, блока управления и обработки данных и блока питания. Для измерения индекса эритемы оптическая головка прибора, содержащая светоизлучающие диоды трех спектральных диапазонов ( $\lambda_1=560$  нм,  $\lambda_2=650$  нм,  $\lambda_3=710$  нм) и фотодиод для регистрации отраженного излучения, плотно прижимается к исследуемому участку кожи, после чего на экране прибора появляются результаты измерения в цифровом виде.

Исследования биофизических параметров кожи проводились на кожной поверхности на участке внутренней стороны предплечья (рис.3). Эта область была выбрана из соображений меньшей толщины рогового слоя и более низкой степени загара (меланиновой пигментации). Измерения проводились на коже 10 добровольцев (на правой и левой руке) женского пола, возраст которых составлял 17-38 лет.



Рис.3. Фото исследуемого участка кожи (красный прямоугольник) добровольца.

В качестве исследуемого иммерсионного агента использовался 50%-ный раствор фруктозы в воде (20%) и спирте (30%). С целью контроля значений концентрации раствора с помощью рефрактометра Аббе ИРФ-454Б2М (КОМЗ, Россия) измерялся показатель преломления раствора на длине волны 589 нм, полученное значение  $n=1.415$

Исследования проводились в 3 этапа. На первом этапе определялся фототип кожи каждого из добровольцев. На втором этапе анализировалось влияние факторов окружающей среды на увлажнение, температуру и индекс эритемы кожи. Для этого проводили 6 измерений каждого исследуемого параметра в течение 10 мин. На третьем этапе проводилось само тестирование агента. Сначала проводили измерения биофизических параметров до нанесения агента (первое измерение). Агент наносился на поверхность исследуемого участка кожи на 1 мин, после чего он удалялся при помощи фильтровальной салфетки. После удаления агента снова проводились измерения биофизических параметров, которое занимало примерно одну минуту. Затем агент снова наносился на исследуемый участок, и следующее измерение осуществлялось через 1 мин, и так до 10 мин чистого времени аппликации агента, или полного времени аппликации и измерения

примерно 20 мин (всего 11 серий) (см. рис.4). После 20-ой мин агент наносили на 8-9 мин. В конце этого периода салфеткой убирали остатки агента и проводили измерения параметров (12-я серия). Далее проводили только измерения параметров кожи без дальнейшего нанесения ОПА, вплоть до 60 мин (13-15 серия) (см. рис.4).

### Результаты и их обсуждение

С использованием Soft Plus и эритемомеланинометра (ЭММ) было проведено исследование на 10 добровольцах. Среди добровольцев были два человека с фототипом кожи 2, семь человека с фототипом кожи 3 и один человека с фототипом кожи 4. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1.  
Фототип и возраст добровольцев.

Доброволец	Возраст	Фототип
1	22	3
2	23	3
3	24	3
4	22	4
5	23	2
6	18	3
7	21	2
8	38	3
9	20	3
10	17	3

В табл. 2 и 3 представлены временные зависимости увлажнения, температуры и индекса эритемы кожи без воздействия дегидратирующего агента для двух добровольцев. Анализируя представленные табличные значения, можно сделать вывод, что в течение достаточно длительного времени в отсутствие воздействия дегидратирующего агента исследуемые биофизические параметры остаются постоянными, что исключает возможность существенного влияния факторов окружающей среды на увлажнение, температуру и индекс эритемы кожи во время исследований при аппликации иммерсионных жидкостей. Разброс параметров в основном связан с индивидуальными особенностями добровольцев, и для одного и того же добровольца в спокойном состоянии без всяких воздействий разброс каждого из представленных параметров не превышает нескольких процентов.

Таблица 2.

Значения параметров кожи добровольца, измеренные для каждого из параметров на интервале 10 мин (доброволец 1).

Левая рука							Сред. значение $\pm$ среднеквадратич. откл.
Увлажнение, $H$	22	22	23	21	22	22	22,0 $\pm$ 0,1
Эритема, $E$	110	110	110	111	110	110	110,2 $\pm$ 0,0
Температура, $T$	32,3	32,3	32,3	32,3	32,3	32,3	32,3 $\pm$ 0,0
Правая рука							Сред. значение $\pm$ среднеквадратич. откл.
Увлажнение, $H$	23	22	23	23	23	24	23,0 $\pm$ 0,1
Эритема, $E$	113	113	113	113	113	113	113,0 $\pm$ 0,0
Температура, $T$	32,6	32,6	32,6	32,6	32,6	32,6	32,6 $\pm$ 0,0

На рис. 4 показаны временные зависимости для увлажнения, температуры и индекса эритемы кожи при длительном воздействии дегидратирующего агента (раствора фруктозы (50%) в смеси спирта (30%) и воды (20%)) усредненные по всем добровольцам. Нормированные величины биофизических параметров и соответствующие среднеквадратичные отклонения представлены в табл. 4.

Результаты, полученные при полном 20-минутном воздействии иммерсионного агента на кожу, позволяют заключить, что за первые 10 мин воздействия агента происходит достаточно сильный спад увлажнения кожи, что хорошо коррелирует с поведением (падением) индекса эритемы кожи и температуры на исследуемом участке кожи. После этого, с течением времени наблюдается быстрая регидратация, дающая примерно в два раза большее значение увлажнения

по сравнению с начальным, сопровождаемая таким же быстрым повышением индекса эритемы и температуры.

Таблица 3.

Значения параметров кожи добровольца, измеренные для каждого из параметров на интервале 10 мин (доброволец 2).

Левая рука							Сред. значение ± среднеквадратич. откл.
Увлажнение, $H$	16	16	16	17	16	16	
Эритема, $E$	92	95	90	92	92	92	92,2±0,1
Температура, $T$	35,1	35,1	35,1	35,1	35,1	35,1	35,1±0,0
Правая рука							Сред. значение ± среднеквадратич. откл.
Увлажнение, $H$	16	16	16	17	17	16	
Эритема, $E$	98	98	98	98	98	98	98,0±0,0
Температура, $T$	35	35	35	35	35	35,1	35,0±0,0

Представленные исследования на добровольцах показали, что минимальная степень дегидратации кожи наблюдается между 8 и 10 мин, когда происходит резкий спад увлажнения у всех добровольцев примерно на 74% по сравнению с начальным значением, который через следующие 2 минуты сменяется таким же резким подъемом увлажнения примерно на 82% по сравнению с начальным значением, что свидетельствует о выходе свободной воды из нижних слоев кожи в верхние.

При нанесении на кожу гиперосмотических агентов распределение вещества происходит в поверхностных слоях эпидермиса. Пропитанные таким образом слои в течение некоторого времени выполняют двойную роль – роль «окклюзионной пленки» и роль абсорбера воды, которая покидает верхние слои эпидермиса, устремляясь наружу. Это приводит к временному снижению TEWL. В этот момент регистрируется также некоторое снижение индекса эритемы, обусловленное уменьшением количества функционирующих микрососудов дермы в условиях «окклюзии». В дальнейшем, осмотический агент распределяется в более глубокие слои эпидермиса, теряет концентрацию в результате поглощения внутриэпидермальной воды и перераспределения в тканях. Достигнув более глубоко расположенных слоев эпидермиса (зернистого и шиповидного) осмотический агент, по-прежнему сохраняющий высокую концентрацию, по сравнению с электролитным составом межтканевой жидкости, вызывает компенсаторное расширение микрососудов и диффузию воды из сосудов в эпидермис, что приводит к увеличению как индекса эритемы, так и TEWL. Эти процессы протекают до того момента, пока в данном участке кожного покрова не будет восстановлено состояние изотонии.

Таблица 4.

Нормированные к начальному значению усредненные по всем добровольцам биофизические параметры кожи при воздействии раствора фруктозы (50%) в смеси спирта (30%) и воды (20%)

	2 мин	4 мин	6 мин	8 мин	10 мин	20 мин
Эритема	0,96±0,02	0,93±0,03	0,91±0,03	0,86±0,04	1,02±0,04	1,24±0,22
Увлажнение	0,86±0,07	0,72±0,10	0,55±0,10	0,35±0,14	1,60±1,89	2,83±1,27
Температура	1,00±0,00	0,99±0,01	0,99±0,01	0,98±0,01	0,97±0,01	0,99±0,02

Полученное в клиническом эксперименте характерное время дегидратации в пределах 8-10 мин для всех 10 добровольцев (20 рук) достаточно хорошо соответствует времени диффузии воды в живом эпидермисе  $\tau_D$ . Например, для коэффициента диффузии воды в эпидермисе  $D_E \sim 2 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с и его толщине  $l_E = 100$  мкм  $\tau_D = l^2/D \cong 5 \times 10^2$  с, т.е.  $\sim 8,3$  мин.

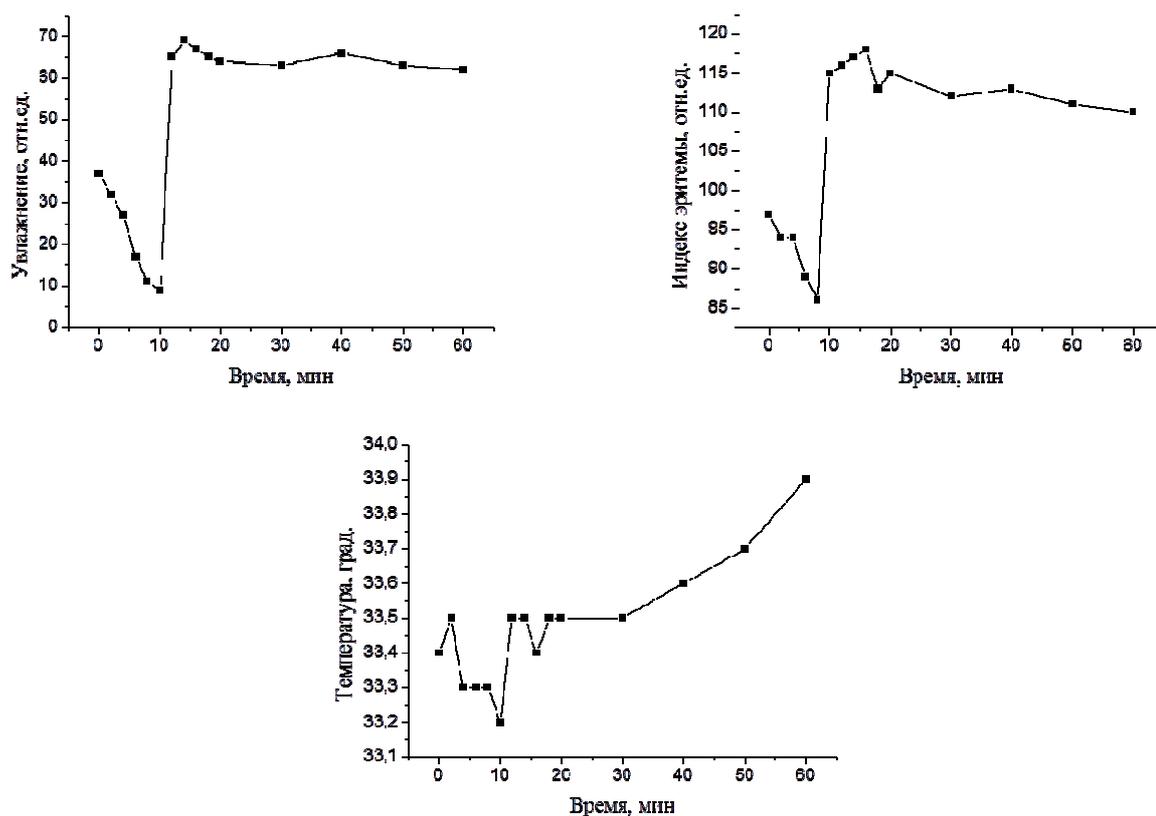


Рис.4. Временные зависимости биофизических параметров кожи при полном 20-минутном воздействии раствора фруктозы (50%) в смеси спирта (30%) и воды (20%) усредненные по всем добровольцам. Нормированные величины и соответствующие среднеквадратичные отклонения представлены в табл. 4.

## Заключение

Клинически доказана возможность использования измерений TEWL, температуры и эритемы кожи для мониторинга временного обезвоживания эпидермиса кожи человека при местном применении иммерсионного гиперосмотического агента. Показано, что агент в виде раствора фруктозы (50%) в смеси спирта (30%) и воды (20%), обеспечивает эффективное обезвоживание эпидермиса в течение 8-10 мин. Именно в течение этого периода времени следует ожидать более глубокого проникновения оптического излучения в кожу человека за счет снижения рассеяния (более плотная упаковка ткани), а также среднего ИК и терагерцового излучения за счет снижения поглощения, связанного с временной потерей воды. В результате следует ожидать улучшения качества получаемых изображений различных патологических изменений кожи, включая онкологические новообразования.

Работа выполнена при поддержке грантами Президента Российской Федерации НШ-1177.2012.2, РФФИ 13-02-91176-ГНСФ\_a, 224014 Photonics4life-FP7-ICT-2007-2 и FiDiPro TEKES 40111/11 (Finland).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.V. Tuchin, Handbook of Photonics for Biomedical Science, CRC Press, Taylor & Francis Group, London, 2010.
2. E.A. Genina, A.N. Bashkatov, V.V. Tuchin // Expert Rev. Med. Devices 2010. Vol. 7(6), P.825–842.
3. K.V. Larin, M.G. Ghosn, A.N. Bashkatov, et al. // IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr. 2012. Vol. 18 (3). P.1244–1259.
4. D.Zhu, K.V. Larin, Q.Luo, V.V. Tuchin // Laser Photonics Rev. 2013. Vol. 7(5). P. 732–757.
5. M. Boury-Jamot, R. Sougrat, M. Tailharda, et al. // Biochimica et Biophysica Acta. 2006. Vol. 1758. P.1034–1042.
6. C. Albèr, B.D. Brandner S., Björklund, et al. // Biochimica et Biophysica Acta. 2013. Vol.1828. P. 2470–2478.
7. H.F. Frasch, A.M. Barbero, G.S. Dotsonb, et al. // Int. J. Pharmaceut. 2013. Vol. 11. DOI: 10.1016/j.ijpharm. 2013. 11.007.

8. L.E. Dolotov, Yu.P. Sinichkin, V.V. Tuchin, et al. // *Lasers Surg. Med.* 2004. Vol. 34(2). P.127-135.
9. В.В. Тучин, Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике, М.: Физматлит, 2013.

## ВОЛНОВАЯ И КВАНТОВАЯ ОПТИКА

РАЗНОСТЬ ФАЗ КОЛЕБАНИЙ В ОПТИЧЕСКОМ СПЕКЛ-МОДУЛИРОВАННОМ ПОЛЕ:  
ЧИСЛЕННЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

*Н.Ю. Мысина<sup>1,2</sup>, Л.А. Максимова<sup>1,2</sup>, Б.Б. Горбатенко<sup>3,1</sup>, В.П. Рябухо<sup>2,1</sup>*

*<sup>1</sup> Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия*

*<sup>2</sup> Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

*<sup>3</sup> Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия*

В рамках численного статистического эксперимента показано, что с наибольшей вероятностью разность фаз в двух точках спекл-поля в дальней области дифракции может принимать значения 0 и  $\pi$  радиан. С помощью численного моделирования получены гистограммы статистического распределения разности фаз в двух точках спекл-поля, формируемого рассеивателями с апертурами различной формы. Результаты численного эксперимента согласуются с результатами натурального эксперимента и теоретическими положениями.

Полная амплитудно-фазовая информация о волновом поле может быть получена и восстановлена с использованием опорного волнового поля голографическим методом [1,2]. При отсутствии опорной волны регистрируется только спеклограмма распределения интенсивности рассеянного когерентного поля [3,4] и, как следствие, теряется информация о фазе дифракционного поля в плоскости регистрации. Для восстановления утраченной фазовой информации важными являются знания о статистических свойствах спекл-полей. Их исследованию посвящены работы [3-11]. Согласно [3,4] фаза развитого спекл-поля, формируемого некоторым источником диффузно-рассеянного когерентного излучения, статистически равномерно распределена в интервале  $(0, 2\pi)$ . Поэтому считается, что при переходе от одного спекла к соседнему фаза поля должна также равновероятно изменяться в интервале  $(0, 2\pi)$ . В общем случае для источников рассеянного когерентного поля произвольной формы, как показали наши эксперименты, такое представление вполне оправдано. Однако, в работах [8-11] показано, что в случае  $\delta$ -коррелированного источника, распределение средней интенсивности по апертуре которого описывается четной функцией координат, случайная составляющая разности фаз в различных точках спекл-поля в дальней зоне дифракции с наибольшей вероятностью принимает два значения – 0 и  $\pi$  радиан.

Экспериментальное подтверждение данного обстоятельства получено путем натурального эксперимента - измерений разности фаз с помощью оптической схемы интерференционного опыта Юнга и визуальных наблюдений смещения интерференционных полос при смене реализаций спекл-поля [8]. Однако, трудоемкость такого метода позволила провести исследования только для одной кольцевой апертуры источника и при сравнительно малом числе реализаций спекл-поля. С помощью цифровых средств обработки изображений в натурном и численном экспериментах возможно использование случайной выборки с достаточно большим числом значений, что значительно повышает статистическую достоверность получаемых результатов. Поэтому цель данной работы состояла в установлении с помощью численного эксперимента закономерностей статистического распределения разности фаз в спекл-полях для различных форм апертуры источника спекл-поля и в установлении связи этих закономерностей с пространственными корреляционными свойствами спекл-полей.

Для исследования неравномерности пространственного фазового распределения в спекл-поле в дальней области дифракции выполнен численный статистический эксперимент по определению разности фаз в различных точках спекл-поля. Моделирование источника спекл-поля производилось согласно следующему алгоритму. Генерировались две матрицы случайных независимых вещественных величин  $g_k$  и  $g_j$ , распределенных от 0 до 1 по нормальному закону. На их основе формировалась матрица случайных комплексных переменных  $g_k + ig_j$ . Таким образом создавалось случайное  $\delta$ -коррелированное поле круговых гауссовых комплексных

величин [12]. Данное поле модулировалось бинарной апертурной функцией пропускания  $P(i, j)$ , равной 1 в пределах аперттуры и 0 за ее пределами. Распределение комплексной амплитуды поля в плоскости источника задавалось в виде дискретного массива независимых круговых гауссовых случайных величин  $U_k + ig_j P_k$ . Фурье-преобразование этого поля формировало спекл-поле в дальней области дифракции. Проводилась случайная выборка двух точек в смоделированном спекл-поле. Точки располагались на определенном расстоянии  $\Delta\xi$  друг от друга. На рис.1 приведена схема эквивалентного натурального эксперимента по определению разности фаз в двух точках спекл-поля.

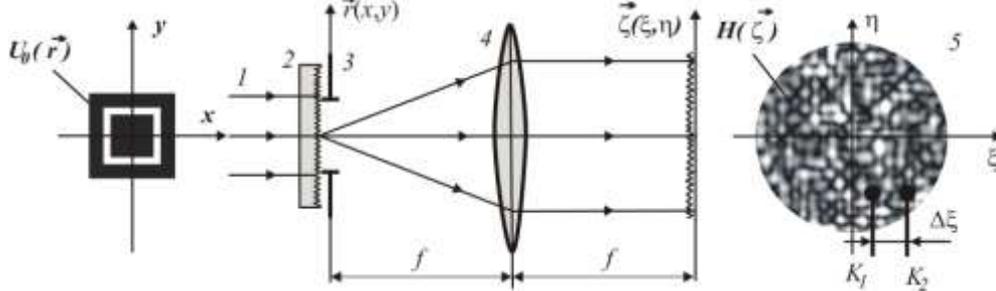


Рис. 1. Схема эксперимента для определения разности фаз в точках спекл-поля в дальней области дифракции: 1 – лазерный пучок, 2 – рассеиватель, 3 – аперттура, 4 – линза, 5 – спекл-поле в дальней области дифракции

С помощью численного моделирования формировались спекл-поля для источников с различными аперттурами: в форме квадрата, кольцевого квадрата, двух вертикальных прямоугольников и треугольника, соотношение размеров  $a/b=2$  (рис. 2). Фрагменты спеклограмм этих спекл-полей представлены на рис. 3.

Распределения нормированной средней интенсивности  $I(x, y)$  по аперттурам таких источников можно записать, соответственно, выражениями:

$$\begin{aligned}
 I_1(x, y) &= \text{rect}(x/a) \times \text{rect}(y/a); \\
 I_2(x, y) &= \text{rect}(x/a) \times \text{rect}(y/a) - \text{rect}(x/b) \times \text{rect}(y/b); \\
 I_3(x, y) &= \text{rect}(x/a) \times \text{rect}(y/a) - \text{rect}(x/b) \times \text{rect}(y/a); \\
 I_4(x, y) &= \begin{cases} 1, & 0 \leq y \leq (-\sqrt{3}|x| + \sqrt{3}a/2); \\ 0, & \text{в остальных случаях.} \end{cases}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Пространственную автокорреляционную функцию комплексной амплитуды спекл-поля (рис. 4) можно определить как Фурье-образ распределения интенсивности [3,4,13]

$$\begin{aligned}
 G_1(\xi, \eta) &= F I_1(x, y) = a^2 \text{sinc}(a\xi) \text{sinc}(a\eta); \\
 G_2(\xi, \eta) &= F I_2(x, y) = a^2 \text{sinc}(a\xi) \text{sinc}(a\eta) - b^2 \text{sinc}(b\xi) \text{sinc}(b\eta); \\
 G_3(\xi, \eta) &= F I_3(x, y) = a^2 \text{sinc}(a\xi) \text{sinc}(a\eta) - ab \text{sinc}(b\xi) \text{sinc}(a\eta).
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

На основании выборки из 3600 значений строились гистограммы статистического распределения разности фаз в двух точках, находящихся на различных расстояниях  $\Delta\xi$  в спекл-поле. Гистограммы приведены на рис. 5.

Выбирались характерные по отношению к среднему поперечному размеру спеклов  $\epsilon_{\perp}$  расстояния  $\Delta\xi$  между точками смоделированного спекл-поля. Средний размер спеклов  $\epsilon_{\perp}$  определялся как среднее расстояние между двумя соседними минимумами пространственного распределения интенсивности спекл-поля.

Как видно из гистограмм для источников с аперттурой в форме квадрата, кольцевого квадрата и двух вертикальных прямоугольников, рис. 5,а-в, наиболее вероятные значения для разности фаз находятся вблизи 0 и  $\pi$  радиан. При расстоянии  $\Delta\xi$  между точками спекл-поля равном половине размера спекла наиболее вероятно их попадание в один спекл. В этом случае наиболее вероятны значения разности фаз вблизи 0. При расстоянии  $\Delta\xi$ , равном среднему размеру

спекла, равновероятно попадание точек и в один и в соседние спеклы. При расстоянии  $\Delta\xi$ , равном значению 1,5 среднего размера спекла, наиболее вероятно, что точки при случайной выборке попадают в соседние спеклы, но не исключается возможность их попадания и в один спекл, о чем свидетельствуют наличие на гистограмме значений с разностью фаз, равной 0. При расстоянии  $\Delta\xi$ , равном значению 2,5 среднего размера спекла, наиболее вероятно, что точки при случайной выборке попадают в спеклы через один, но не исключается возможность попадания в соседние спеклы и даже в один спекл. В этом случае наиболее вероятны значения разности фаз вблизи 0, что и наблюдается на соответствующих гистограммах.

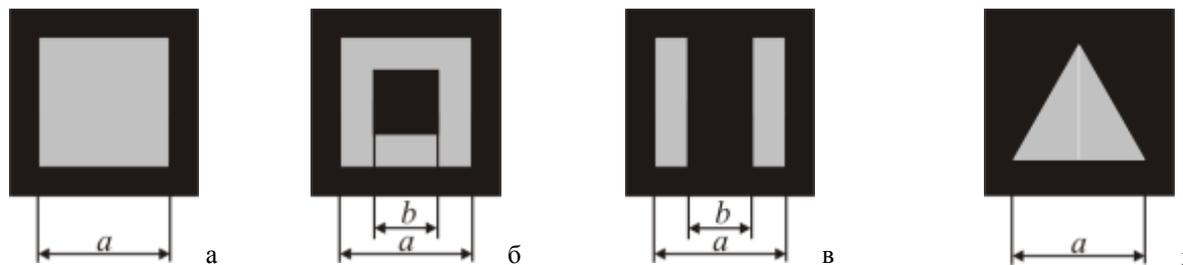


Рис. 2. Распределение интенсивности по источнику с апертурой в форме: а) квадрата  $I_1(x, y)$ ; б) кольцевого квадрата  $I_2(x, y)$ ; в) двух прямоугольников  $I_3(x, y)$ ; г) треугольника

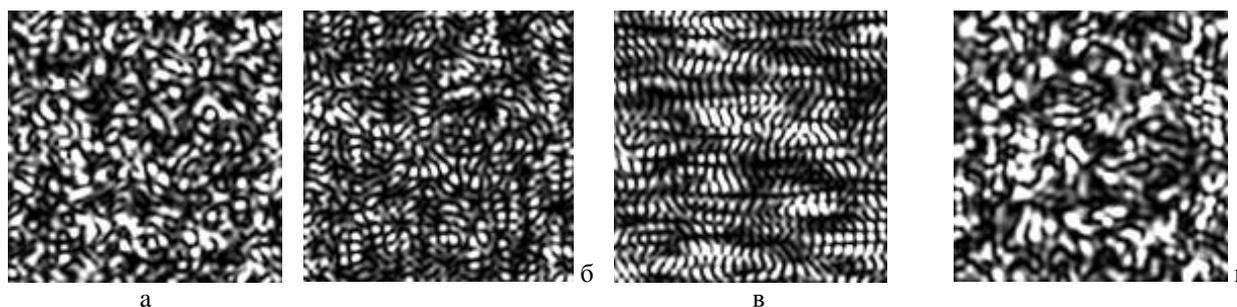


Рис. 3. Фрагменты смоделированных спеклограмм, формируемых с использованием апертур в форме: а) – квадрата; б) – квадратного кольца; в) – двух вертикальных прямоугольников; г) – треугольника

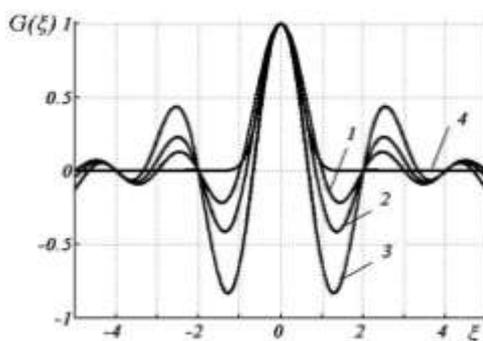


Рис. 4. Автокорреляционные функции комплексной амплитуды спекл-поля источников с апертурой в форме: 1) – квадрата; 2) – квадратного кольца; 3) – двух прямоугольников; 4) треугольника

Для источника с апертурой в форме треугольника, рис. 2,г, наблюдается выраженный максимум распределения значений разности фаз вблизи 0 для точек, попадающих в один спекл (рис. 5,г). Во всех остальных случаях наблюдается практически равномерное распределение значений по всему интервалу  $(0, \pi)$ , рис. 5,г. Данное обстоятельство указывает на то, что разность фаз в соседних спеклах приблизительно равномерно распределена в интервале  $(0, \pi)$ .

Гистограммы на рис. 5 показывают, что изменение знака корреляционной функции комплексной амплитуды спекл-поля (рис. 4) связано с изменением знака комплексной амплитуды поля при переходе от спекла к спеклу. Чем больше по модулю величина первого отрицательного максимума

автокорреляционной функции, тем больше неравномерность распределения разности фаз, наблюдаемая в соседних спеклах.

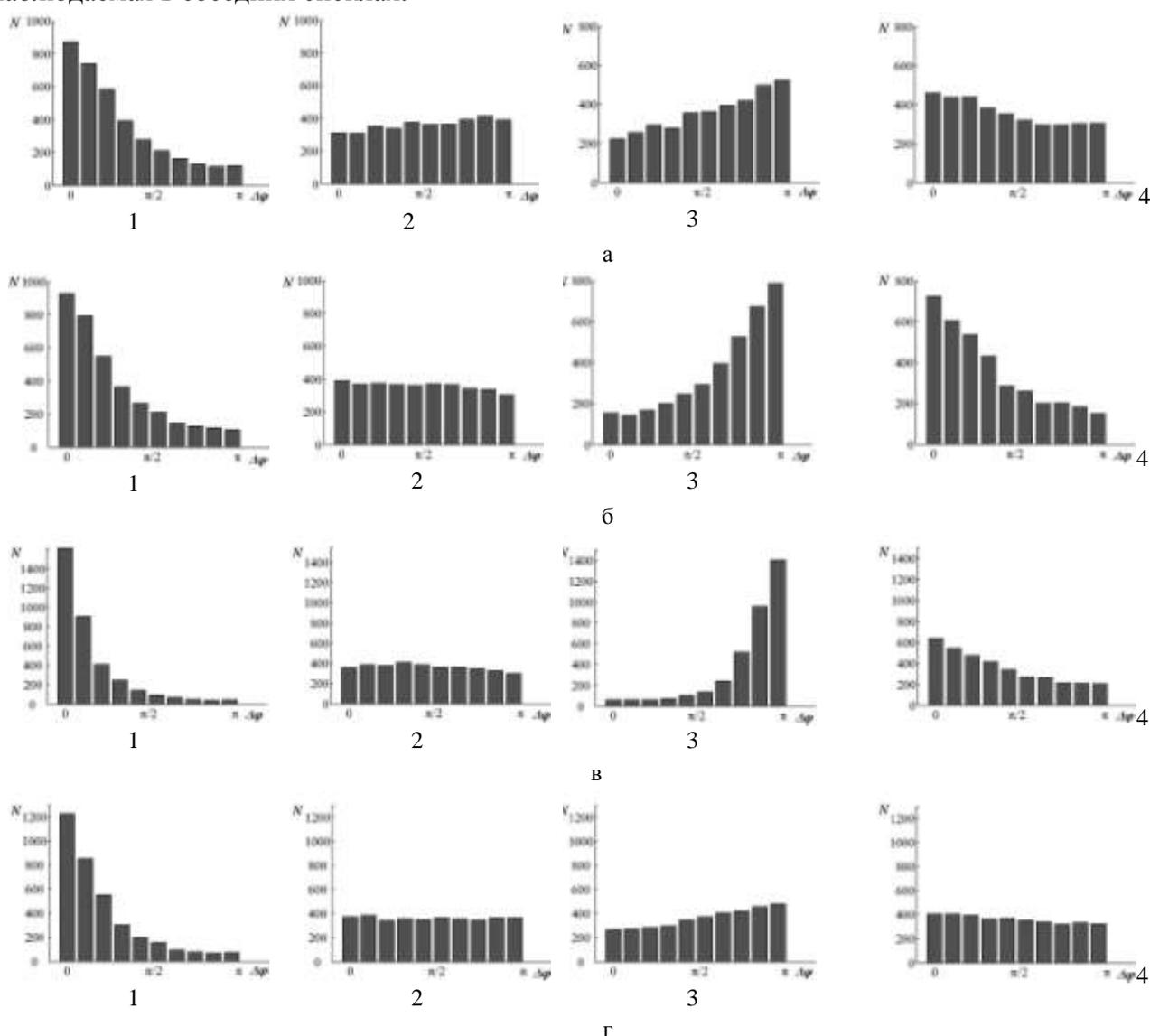


Рис. 5. Гистограммы разности фаз в двух точках смоделированного спекл-поля для источников с апертурой в форме: а) – квадрата; б) – кольцевого квадрата; в) – двух вертикальных прямоугольников; г) – треугольника. Отношение расстояния между точками спекл-поля  $\Delta\xi$  к среднему размеру спекла  $\varepsilon_{\perp}$  равно: 1) – 0,5; 2) – 1; 3) – 1,5; 4) – 2,5

С помощью средств компьютерного моделирования возможна реализация случайной выборки с числом значений на порядки больше, чем в натурном эксперименте. Поэтому результаты численного статистического эксперимента могут служить весомым аргументом в подтверждении статистического свойства неравномерности распределения разности фаз в спекл-поле в дальней области дифракции для некоторого класса форм апертур источников спекл-полей.

Результаты исследований, выполненных в работе, подтверждают теоретические положения о том, что в развитом спекл-поле разность фаз в двух точках принимает наиболее вероятные значения 0 и  $\pi$  радиан для апертур источников симметричной формы. На гистограммах, полученных с помощью численного моделирования, заметна отчетливая неравномерность плотности распределения вероятности разности фаз в спекл-поле. Необходимым условием увеличения значения максимумов статистического распределения разности фаз является увеличение по модулю значений локальных максимумов автокорреляционной функции комплексной амплитуды поля. Это обеспечивается использованием источников спекл-поля –

рассеивателей, с апертурой определенной формы, отвечающей симметрии вращения четного порядка.

Неравномерность распределения разности фаз в двух точках спекл-поля, создаваемого источниками с апертурой определенного класса симметрии, может позволить в ряде случаев восстановить утраченную при записи спеклограмм фазовую информацию об объектном поле, что может быть положено в основу методов восстановления пространственного распределения фазы спекл-поля по его распределению интенсивности – спеклограмме, и дальнейшего восстановления информации о форме апертуры рассеивающего объекта – источника спекл-поля. Знание статистических свойств разности фаз в спекл-поле также имеет важное практическое значение для оценки статистических свойств сигнала лазерных спекл-интерферометров микроперемещений объектов с рассеивающими поверхностями [14]

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин Р. Оптическая голография - М.: Мир, 1973. - 688 с
2. U. Schnars, W. Jueptner Digital holography - Springer Verlag, 2004. - 164 p.
3. J.W. Goodman Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications – Roberts & Company, Publishers, Englewood, CO, 2006. – 387 p.
4. Laser speckle and related phenomena. Topics in Applied Physics / Ed. J.C. Dainty. V.9. – Berlin: Springer-Verlag, 1975. – 286 p.
5. J.W. Goodman // Applied Optics. 2008. Vol.47. № 4. P. A111-A118.
6. M. L. Jakobsen, S. G. Hanson // Applied Optics. 2012. Vol.51. № 19. P. 4316-4324.
7. D. Li, D.P. Kelly, and J.T. Sheridan // J. Opt. Soc. Am. A. 2013. Vol. 30(5). P. 969-978.
8. Б.Б. Горбатенко, В.П. Рябухо, Л.А. Максимова // Компьютерная оптика. 2004. Т. 26. С. 48-52.
9. Б.Б. Горбатенко, Л.А. Максимова, А.Ф. Резчиков, В.П. Рябухо // Мехатроника, автоматизация, управление. 2008. №9. С.39-45.
10. Б.Б. Горбатенко, Л.А. Максимова, В.П. Рябухо // Оптика и спектроскопия. 2009. Т.106. №2. С.321-328.
11. Б.Б. Горбатенко, Л.А. Максимова, Н.Ю. Мысина и др. // Компьютерная оптика. 2012. Т. 36. №.1. С.46-50.
12. Дж. Гудмен Дж. Статистическая оптика - М.: Мир, 1988. - 528с.
13. М. Борн, Э. Вольф Основы оптики - М.: Наука, 1973. - 720 с.
14. Б.Б. Горбатенко, Д.В. Лякин, О.А. Перепелицина и др. // Компьютерная оптика. 2009. Т. 33. № 3. С. 268-280.

## ДИФфуЗИОННАЯ НИЗКОКОГЕРЕНТНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

*Д.А. Зимняков<sup>1</sup>, О.В. Ушакова<sup>1</sup>, Е.А. Исаева<sup>1</sup>, С.А. Ювченко<sup>1</sup>, Дж. С. Сина<sup>2</sup>,  
О.В. Ангельский<sup>3</sup>, С.Б. Ермоленко<sup>3</sup>, П.В. Ивашко<sup>3</sup>, Н.С. Маркова<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия*

<sup>2</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

<sup>3</sup>*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, Украина*

<sup>4</sup>*Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия*

Рассмотрены особенности затухания выходного сигнала интерферометра с зондируемой случайно-неоднородной средой в качестве отражателя в объектном плече и широкополосным источником зондирующего излучения при возрастании разности хода пучков в опорном и объектном плечах интерферометра. По измеренной в эксперименте постоянной затухания сигнала при больших величинах разности хода может быть получено значение транспортной длины распространения излучения в зондируемой среде. Данный подход может быть применен не только в случае диффузионного распространения излучения в слое, но и для слабо рассеивающих сред, характеризующихся малыми значениями отношения толщины слоя к транспортной длине.

### 1. Введение

Интерферометрия слоистых сред с использованием широкополосных источников излучения в настоящее время является одним из востребованных диагностических подходов в промышленной метрологии, материаловедении и биомедицине [1-4]. В области биомедицинской диагностики метод оптической когерентной томографии, базовый вариант которого предполагает применение интерферометра Майкельсона с широкополосным источником

(суперлюминесцентным диодом), зондируемым объектом в объектном плече и периодически изменяемой длиной опорного плеча, позволяет осуществлять анализ морфологических особенностей поверхностных слоев биотканей на глубинах до нескольких миллиметров с пространственным разрешением в несколько микрометров. Образно говоря, различные модификации метода оптической когерентной томографии заполняют диагностическую «нишу» между различными микроскопическими методами, характеризуемыми более высоким пространственным разрешением, но существенно меньшей глубиной зондирования, и, например, оптическими диффузионными методами.

Рассеяние зондирующего излучения в зондируемом объеме обычно рассматривается в качестве негативного фактора, существенно уменьшающего глубину зондирования и приводящего к дополнительной стохастической модуляции детектируемого сигнала. Преобразование направленной («когерентной», [5]) составляющей в диффузную, происходящее в рассеивающей среде на характерном масштабе порядка транспортной длины распространения излучения в среде  $l^*$  [5], ограничивает этим масштабом глубину низкокогерентного интерферометрического зондирования подобных объектов. В результате при зондировании даже тонкого слоя сильно рассеивающей среды с использованием низкокогерентного интерферометра интерференционный пик, соответствующий нижней границе слоя, будет маскироваться диффузионным «хвостом» с протяженностью, существенно превышающей геометрическую толщину слоя (рис. 1).

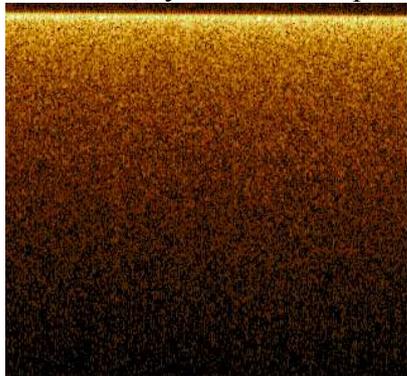


Рис. 1. ОКТ изображение слоя плотноупакованных  $\text{TiO}_2$  наночастиц переменной толщины на стеклянной подложке

Существенный вклад диффузной составляющей в сигнал низкокогерентного интерферометра сопровождается сильной спекл-модуляцией сигнала, регистрируемого в режиме единичного А-скана (рис. 2). Вопросам подавления паразитной спекл-модуляции при ОКТ-зондировании случайно-неоднородных сред со слоистой структурой (и в частности, биотканей) посвящено значительное число работ [6-10]; данная проблема не утратила своей актуальности и в настоящее время.

Отметим, однако, что регистрируемые при низкокогерентном интерференционном зондировании случайно-неоднородных сред диффузные составляющие рассеянного излучения, многократно рассеянные в зондируемом слое, несут информацию о транспортных характеристиках (в частности, о значениях  $l^*$  и эффективного показателя преломления  $n_{ef}$  [11]) среды, образующей слой. Подход к определению транспортных характеристик случайно-неоднородных сред на основе низкокогерентной рефлектометрии может явиться достаточно эффективным дополнением к существующим методам определения оптических параметров случайно-неоднородных сред [12-16]. В основе данного подхода может быть использована аналогия между откликом случайно-неоднородной среды при ее интерферометрическом зондировании с использованием широкополосного излучения и зависящим от времени коэффициентом диффузного отражения среды при ее некогерентном зондировании коротким световым импульсом [17].

Целью данной работы является рассмотрение особенностей формирования сигнала низкокогерентного интерферометра, обусловленного вкладами диффузных составляющих рассеянного излучения, применительно к оценке транспортных параметров зондируемых случайно-неоднородных сред.

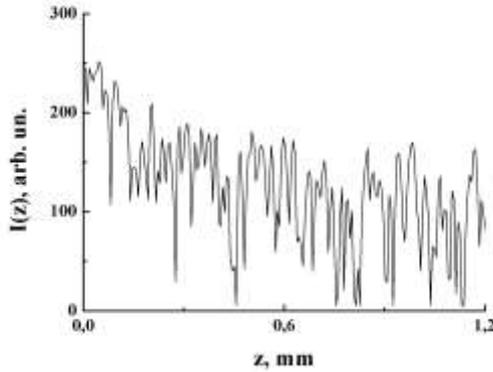


Рис. 2. Спекл-модуляция сигнала низкокогерентного интерферометра, регистрируемого в режиме единичного А-скана. Зондируемый образец - слой плотноупакованных  $\text{TiO}_2$  наночастиц толщиной 230 мкм

## 2. Диффузионная модель формирования выходного сигнала низкокогерентного интерферометра при зондировании случайно-неоднородных сред

В рамках диффузионного приближения теории переноса излучения [5] временной отклик зондируемого коротким световым импульсом слоя случайно-неоднородной среды в режиме регистрации обратно рассеянного излучения описывается следующим выражением [17]:

$$R_d \approx \frac{3D}{l^* \tilde{L}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{\tilde{L}^2} t\right) \cdot \left[ 1 - \cos\left(\frac{l^* + Z_1}{\tilde{L}} \cdot 2\pi n\right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии излучения,  $\tilde{L}$  - приведенная толщина зондируемого слоя, определяемая как  $\tilde{L} = L + l^* \sqrt{Z_1 + Z_2}$  ( $L$  - геометрическая толщина слоя,  $Z_1, Z_2$  - безразмерные параметры, определяемые отражательной способностью границ слоя),  $\tau_a$  - характерное время поглощения излучения в слое, соответствующее затуханию парциальных составляющих распространяющегося в среде излучения в  $1/e$  раз. Для слабопоглощающих сред  $\tau_a \rightarrow \infty$ .

Анализ асимптотического поведения  $R_d$  показывает, что на малых временах коэффициент диффузного отражения слоя изменяется пропорционально  $t^{-1.5}$ , а на больших временах убывает по экспоненциальному закону:  $R_d \propto \exp(-t/\xi)$ . Кроссовер между двумя режимами затухания временного отклика среды соответствует запаздыванию по времени относительно зондирующего импульса, равному  $\tilde{L}^2/\pi^2 D$ ; при этом постоянная затухания экспоненциально спадающего сигнала также равна  $\xi = \tilde{L}^2/\pi^2 D$ . Упомянутая выше аналогия между временным откликом слоя среды при зондировании коротким световым импульсом и огибающей интерференционного сигнала при низкокогерентном интерференционном зондировании позволяет записать выражение для зависимости интерференционного сигнала от глубины зондирования  $z$  при больших значениях  $z$ :

$$I \propto \exp\left(-\frac{\pi^2 l^*}{3n_{ef} L + l^* \sqrt{Z_1 n_{ef}^2 + Z_2 n_{ef}^2}} z\right). \quad (2)$$

На рис. 3 в качестве примера приведены огибающие интерференционного сигнала, полученные в результате зондирования слоев плотноупакованных частиц диоксида титана со средним диаметром 25 нм (толщина слоя  $\approx 230$  мкм) и фильтровальной бумаги (толщина слоя  $\approx 100$  мкм). В качестве низкокогерентного интерферометра использована ОКТ-система Thorlabs OCS1300SS (центральная длина волны 1325 нм, длина когерентности в воздухе 6 мм). С целью уменьшения влияния спекл-модуляции интерференционного сигнала на оценки параметра затухания производилось усреднение единичных А-сканов для участка образца с известной толщиной по выборке из 30 независимых сканов. Таким образом, измерение скорости спада сигнала низкокогерентного интерферометра со слоем многократно рассеивающей случайно-неоднородной среды в объектном плече позволяет при известной геометрической толщине слоя установить взаимосвязь между такими оптическими параметрами среды, как транспортная длина и

эффективный показатель преломления. Оценка значения  $l^*$  по полученной в эксперименте постоянной затухания:

$$\xi \approx \frac{3}{\pi^2} \cdot \frac{n_{ef} \cdot L + l^* \cdot Z_1 \sqrt{n_{ef}^2 - Z_2^2} + Z_2 \sqrt{n_{ef}^2 - Z_1^2}}{l^*} \quad (3)$$

может быть осуществлена по известному значению  $n_{ef}$  в результате вычисления параметров  $Z_1, Z_2$  [18] (данные параметры по сути являются нормированными на  $l^*$  значениями длины экстраполяции (extrapolation length) для верхней и нижней границ слоя). Величина  $n_{ef}$  может быть определена, например, в результате анализа поляризационно-зависимых угловых распределений интенсивности рассеянного слоем зондирующего излучения [19].

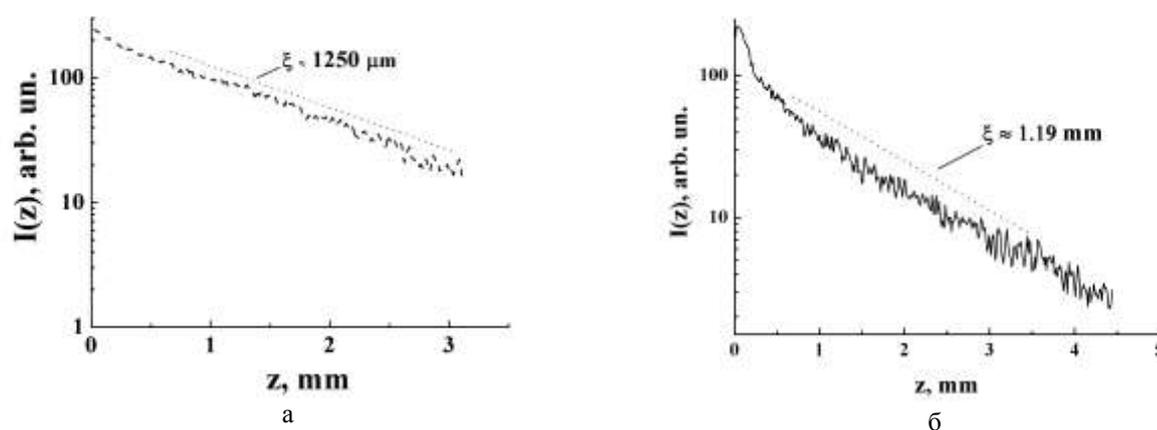


Рис. 3. Усредненные по ансамблю А-сканов огибающие интерференционных сигналов, демонстрирующие экспоненциальный спад с увеличением глубины зондирования. а – слой частиц диоксида титана; б – слой бумаги.

Альтернативный подход может быть применен при известных структурных характеристиках слоя (объемной доле рассеивающих центров в слое и среднем размере рассеивателей). Для сред, состоящих из релеевских рассеивателей, значение  $n_{ef}$  может быть получено с использованием модели Максвелла Гарнетта [11]. Для сред, состоящих из рассеивающих центров с размерами, сопоставимыми с длиной волны зондирующего излучения, могут быть применены различные модификации модели эффективной среды, основанные на приближении когерентного потенциала [20]. Применение данных подходов к анализу экспериментальных результатов, представленных на рис. 3, позволило получить значения транспортной длины и эффективного показателя преломления для слоя частиц диоксида титана, равные соответственно  $l^* \approx (21.2 \pm 1.3)$  мкм и  $n_{ef} \approx 1.283 \pm 0.002$ . Для образца бумаги полученные аналогичным образом значения составили соответственно  $l^* \approx (25.6 \pm 1.5)$  мкм и  $n_{ef} \approx 1.52 \pm 0.05$ . Полученные с использованием низкокогерентной рефлектометрии величины хорошо согласуются с результатами измерений транспортных параметров для исследуемых образцов с использованием альтернативных методов (например, на основе измерений диффузного отражения и пропускания образцов с последующим восстановлением значений  $l^*$  и  $n_{ef}$  с использованием инверсного Монте-Карло).

Выражения (1-3) были получены в рамках диффузионного приближения теории переноса излучения. Соответственно, его корректное использование требует выполнения условия  $L \gg l^*$ . Вместе с тем статистическое моделирование процесса формирования временного отклика зондируемого коротким световым импульсом случайно-неоднородного слоя показывает, что экспоненциальный спад регистрируемого сигнала на больших временах сохраняется и в случае  $L \leq l^*$  (т.е. в режиме малократного рассеяния, рис. 4). Анализ особенностей распространения

зондирующего излучения в слое в этих условиях позволяет сделать вывод, что подобный экспоненциально затухающий хвост для малократно рассеивающих образцов, зондируемых в режиме регистрации обратно рассеянного излучения, обусловлен распространением вдоль слоя на большие расстояния диффузных составляющих. Эти составляющие испытывают множественные частичные отражения обратно в слой на его границах и распространяются в направлениях, перпендикулярных оси зондирующего пучка на расстояния, многократно превышающие толщину слоя. В результате анализа установлено, что для подобного режима распространения излучения в слое параметр затухания может быть приближенно оценен как:

$$\xi \approx \frac{n_{ef} \cdot l^*}{\ln A_{ef} / \sqrt{n_{ef}^2 - 1}} \quad (4)$$

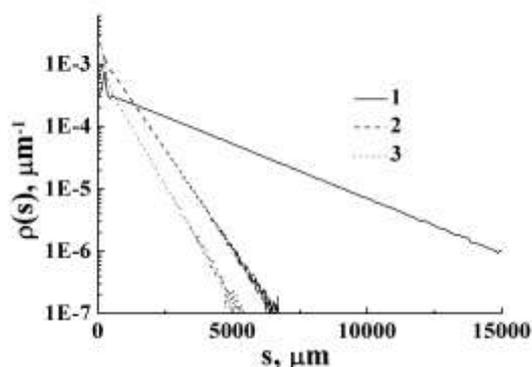


Рис. 4. Распределения парциальных составляющих рассеянного излучения по длинам путей в слое, соответствующие временным откликам слоев случайно-неоднородных сред в режиме регистрации обратно рассеянного излучения. Случаи малократно рассеяния (1 –  $L/l^* = 0.1$ ; 2 –  $L/l^* = 0.5$ ) и близкое к диффузионному распространение излучения в слое (3 –  $L/l^* = 10$ ). Результаты статистического моделирования

На рис. 5 приведены полученные с использованием метода Монте-Карло распределения выбранных в некоторый момент времени проекций положений «фотонов» внутри слоя на произвольно выбранную плоскость, перпендикулярную границам слоя, в которой лежит ось зондирующего пучка. Видно, что возрастание транспортной длины приводит к существенному увеличению числа «фотонов», смещающихся вдоль слоя на значительные расстояния (случаи А, В). Толщина слоя выбрана равной 40 мкм, границы слоя ориентированы параллельно оси абсцисс. Выбранные значения параметра анизотропии рассеяния  $g$  соответствуют случаям почти изотропного и существенно анизотропного рассеяния.

### 3. Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что рассмотренный в данной работе подход к анализу данных низкокогерентной рефлектометрии случайно-неоднородных сред на основе оценки скорости экспоненциального спада интерференционного сигнала в зависимости от глубины зондирования является достаточно универсальным и применим как в случае сред с диффузионным характером распространения излучения, так и для слабо рассеивающих сред. Следует отметить, однако, что в случае слабо рассеивающих сред экспоненциально спадающий «хвост» интерференционного сигнала будет характеризоваться существенно меньшей величиной по сравнению с интерференционными пиками, обусловленными отражениями зондирующего излучения от границ слоя. Это потребует применения низкокогерентных интерференционных систем, способных регистрировать отраженные от объектов сигналы в чрезвычайно широком динамическом диапазоне.

Данная работа поддержана грантами РФФИ №№ 13-02-90468 Укр\_ф\_а, 13-02-00440, 12-02-31568 мол\_а и грантом Государственного фонда фундаментальных исследований Украины № F53/103-2013.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Huang, E.A. Swanson, C.P. Lin, et al. // Science. 1991.Vol. 254. P. 1178-1181.
2. A.F. Fercher // Journal of Biomedical Optics. 1996. Vol.1. P. 157–173.
3. M.L. Dufour, G. Lamouche, V. Detalle, et al. // Insight - Non-Destructive Testing and Condition Monitoring. 2005. Vol. 47 (4). P. 216–219.
4. J. Schmit, K. Creath, J.C. Wyant // Optical Shop Testing. 2007. P. 667.
5. А. Исимару. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах (в 2 т.). - М: Мир, 1981.

6. M. Hughes, M. Spring, A. Podoleanu. // Applied Optics. 2010. Vol. 49. P. 99-107.
7. M. Szkulmowski, I. Gorczynska, D. Szlag, et al. // Optics Express. 2012. Vol. 20. P. 1337-1359.
8. A. Wong, A. Mishra, K. Bizheva, et al. // Optics Express. 2010. Vol. 18. P. 8338-8352.
9. P. Blazkiewicz, M. Gourlay, J.R. Tucker, et al. // Applied Optics. 2005. Vol. 44. P. 7722-7729.
10. J. Holmes, S. Hattersley // Proc. SPIE. 2009. Vol. 7168. P. 71681N.
11. К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. - М: Мир, 1986.
12. S.C. Kanick, U.A. Gamm, M. Schouten, et al. // Biomedical Optics Express. 2011. Vol. 2. P. 1687-1702.
13. J.R. Mourant, T. Fuselier, J. Boyer, et al. // Applied Optics. 1997. Vol. 36. P. 949-957.
14. S.A. Prahl, M.J.C. van Gemert, A.J. Welch // Applied Optics. 1993. Vol. 32. P. 559-568.
15. G. Zaccanti, F. Martelli, S. Del Bianco // Applied Optics. 2002. Vol. 41. P.7317-7324.
16. L. Wang, S.L. Jacques // Applied Optics. 1995. Vol. 34. P. 2362-2366.
17. P.M. Johnson, A. Imhof, B.P.J. Bret, et al. // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 68. P. 016604-1 – 016604-9.
18. J.X. Zhu, D.J. Pine, D.A. Weitz // Phys. Rev. A. 1991. Vol. 44. P.3948-3959.
19. J.G. Rivas, D.H. Dau, A. Imhof, et al. // Optics Communications. 2003. Vol. 220. P. 17–21.
20. K. Busch, C.M. Soukoulis // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 893-899.

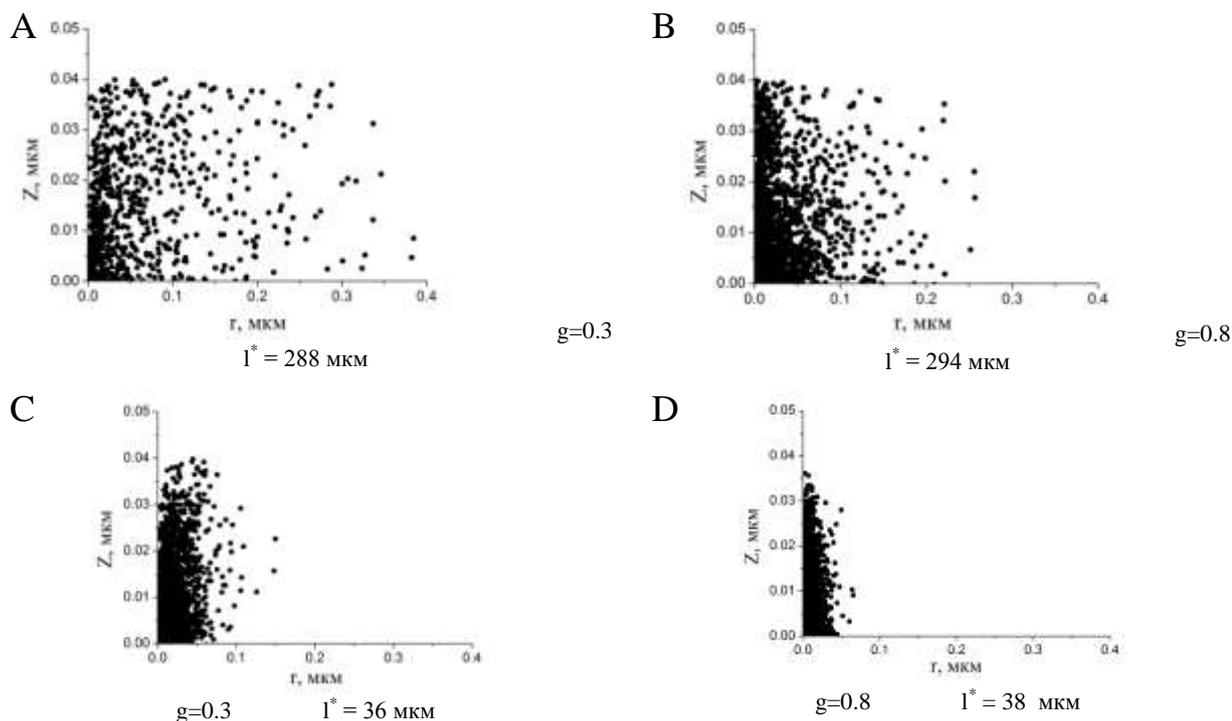


Рис. 5. Полученные с использованием метода Монте-Карло распределения проекций положений «фотонов» внутри слоя на произвольно выбранную плоскость, перпендикулярную границам слоя

## О ПЛАЗМЕННОМ РЕЗОНАНСЕ И ЭЛЕКТРОННОЙ ФОТОЭМИССИИ В СРЕДНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ. ЛЕКЦИЯ

*А.Г. Роках*

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

Обсуждается возможность использования плазменного резонанса в полупроводниках для возбуждения фотоэмиссии электронов в средней инфракрасной области спектра при комнатной температуре. Приводятся спектры оптического отражения в среднем инфракрасном диапазоне осажденных в вакууме пленок ограниченных твердых растворов CdS-PbS, содержащие минимум, связанный с плазменным резонансом. Электронные и оптические микрофотографии свидетельствуют о формировании в процессе активирующего отжига выступов узкозонной фазы субмикронных размеров (острия). Сопоставляются плазменный резонанс в полупроводнике, плазмонный резонанс вторично-электронной эмиссии и вторично-ионный фотоэффект и делается вывод о возможности влияния плазменного резонанса в средней инфракрасной области спектра на выход электронов из полупроводникового фотокатода при комнатной температуре.

## Введение

В последние годы [1] понятие фотоэффекта, которое было связано в оптическом диапазоне исключительно с электронными явлениями, пополнилось понятием ионный (вторично-ионный) фотоэффект [2]. Механизм этого явления связан с электронными процессами в мишени. В этой статье предлагается дальнейшее расширение понятия «фотоэффект» в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне путем включения в арсенал актуальных процессов явления плазменного резонанса в полупроводниках. В настоящее время исследования этого явления, переместились с классических полупроводников на металлические наночастицы [3] и углеродные нанотрубки [4,5] и другие нанообъекты. Однако развитая поверхность последних требует проведения специальных работ по пассивации и придания стойкости к деградации. А пассивация системы наночастиц напоминает построение того же полупроводника из отдельных кристаллитов. Поэтому, на наш взгляд целесообразно использовать имеющийся задел в поликристаллических (и не только) полупроводниках, в которых, по крайней мере, более изучены проблемы долговечности.

Что касается принципов действия, то такой подход соответствует тенденции, наметившейся при разработке фотоэлектронных преобразователей изображения еще со времен появления иконоскопа и видикона, когда фотонные приборы начали использовать процессы внешнего и внутреннего фотоэффектов [6].

Наше рассмотрение в целом находится в русле указанных представлений, только за основу берется оптический эффект в гетерофазном полупроводнике. Речь идет о высокочастотном явлении плазменного резонанса свободных носителей заряда в полупроводниках.

*Целью* данной работы является рассмотрение возможности использования плазменного резонанса носителей заряда в гетерофазных полупроводниках для получения фотоэмиссии из полупроводников в среднем инфракрасном диапазоне электромагнитного спектра при комнатной температуре.

## Экспериментальные исследования

На пленках CdS-PbS толщиной  $\sim 1$  мкм, полученных термическим напылением на матированную (шлифованную) слюдяную подложку с последующим отжигом на воздухе, проводилось измерение спектров пропускания и отражения в ближнем и среднем ИК - диапазонах. Измерения выполнены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700, а также приборах VERTAX 70 и EQUINOX. Для исследования поверхности полупроводника использовался сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira II LMU.

### *Исследование оптических спектров*

Как известно из предыдущих исследований, рассматриваемые пленки являются существенно неоднородными, т.е. представляют собой твердые растворы CdS в PbS и PbS в CdS в разных соотношениях, а также преципитаты солей легирующих примесей и окислов основных компонент - свинца и кадмия. Можно отчетливо увидеть на ИК спектрах отражения в пленках CdS-PbS, полученных методом термического напыления на слюдяные подложки, спад, который начинается с 4 мкм и достигает минимума на длине волны, лежащей в интервале 8 - 8,5 мкм (рис. 1). Этот процесс сопровождается ростом поглощения в полупроводниковой пленке (рис. 2). По-видимому, это связано с поглощением на свободных электронах в пленке CdS-PbS, что весьма вероятно для рассматриваемого спектрального диапазона (см. ниже).

Следует отметить, что минимум отражения в той же спектральной области наблюдался на аналогично приготовленных пленках CdS-CdSe и связывался с плазменным резонансом носителей заряда [7]. В упомянутой работе исследовалась проводимость поликристаллических пленок селенида и сульфоселенида кадмия в широкой области частот: от нулевой до оптической и была предложена модель проводящих включений с высокой концентрацией квазисвободных носителей заряда, разделенных высокими потенциальными барьерами. Такая модель объясняла высокую электропроводность на оптических частотах и низкую – на малых частотах и постоянном токе.

Связь круговой частоты  $\omega$  частоты плазменного резонанса с концентрацией свободных носителей заряда  $N$  дается в виде [8,9].

$$\omega^2 = \frac{Nq^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon}. \quad (1)$$

Здесь  $m^*$  - эффективная масса электрона,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость полупроводника (будем полагать, что это «чистый» CdS),  $q$  - заряд электрона,  $\varepsilon_0$  - электрическая постоянная. Оценка концентрации свободных носителей для длины волны плазменного резонанса  $\lambda = 8$  мкм (рис. 1) дает величину  $N$  порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Рассчитанная величина концентрации свободных носителей заряда, которую традиционно связывают с концентрацией мелких доноров, представляется достаточно высокой, поскольку концентрация центров с глубокими уровнями в этих пленках, измеренная различными методами, обычно не превышает  $10^{16}$ - $10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Не касаясь вопроса о происхождении наблюдаемой высокой концентрации, который может послужить темой отдельного исследования, отметим вслед за статьей [7], что места локализации высокой концентрации должны быть разделены высокими потенциальными барьерами.

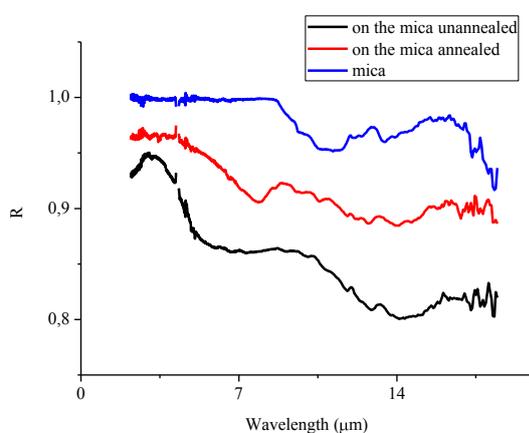


Рис. 1. Спектр полного внутреннего отражения пленки CdS(0,9)-PbS(0,1) на слюдяной подложке (on the mica) и самой слюдяной подложки (здесь обозначен как mica), полученный на спектрометре Nicolet 6700

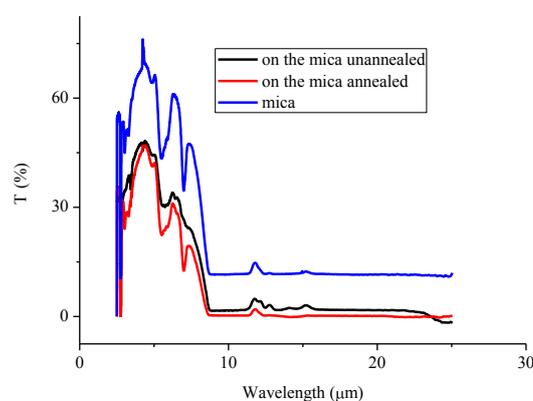


Рис. 2. Спектр пропускания пленки CdS(0,9)-PbS(0,1) на слюде (on the mica), а также подложки из слюды (mica)

Из сравнения отношений максимумов пропускания исследуемого образца (пленка на слюде) к максимумам, обязанным подложке, если их рассматривать слева направо (0.67; 0.51; 0.41), видно (рис. 2), указанные отношения уменьшаются. Это свидетельствует о росте поглощения света пленкой с ростом длины волны в рассматриваемой области (максимумов). Следовательно, минимум отражения при длине волны 8 мкм связан с ростом поглощения света пленкой. Характерно поведение максимумов пропускания неотожженного образца в спектральном диапазоне 5 – 8 мкм. Видно не только снижение пропускания по мере увеличения длины волны, что характерно и для подложки, но и уменьшение резкости максимумов вплоть до исчезновения длинноволнового максимума и превращения его в «плечо». Подобное поведение на фоне резкого снижения и выхода на «полочку» отражения по-видимому свидетельствует о вкладе поглощения свободными носителями заряда в неотожженном образце, обладающем избытком кадмия, который в CdS является донорной примесью.

Далее приводятся результаты параллельных исследований этого явления, выполненных по другой методике, на другом оборудовании для пленок CdS-PbS, полученных тем же методом вакуумного напыления.

В силу многофазности образцов твёрдых ограниченных растворов в их состав, как отмечалось выше, может входить довольно широкий набор разных химических соединений, образуя многофазную систему. Инфракрасное излучение может поглощаться ансамблем свободных носителей, возбуждая плазменные колебания, которые проявляются в спектре отражения ИК излучения в виде провала на спектральной кривой [4].

ИК спектрометрические исследования проводились также с использованием методов IRRAS (infra red reflection absorption spectroscopy) и FTIR (Fourier transforms infrared spectroscopy). Изучению подвергался ряд пленок твердых ограниченных растворов состава CdS-PbS как отожженных на воздухе, так и неотожженных. Результаты исследований для образцов чистого CdS отожженного,  $CdS(0,9)-PbS(0,1)$  отожженного и неотожженного представлены на рисунке 2.8.

По оси Y в качестве пропускания откладывается величина  $A \approx \lg\left(\frac{T_0}{T_{sam}}\right)$ ,

где  $T_{sam}$  – экспериментально измеренное пропускание образца,

$T_0$  - пропускание подложки.

Спектры пропускания измерялись при помощи спектрофотометра EQUINOX. Дальнейшие исследования оптических свойств пленок твердых ограниченных растворов проходило посредством сравнения отраженного сигнала, измеренного методом IRRAS, полученного на приборе VERTAX 70 и сигнала прошедшего сквозь образец излучения, измеренного при помощи EQUINOX. IRRAS метод подходит для исследования оптических характеристик тонких пленок [10,11]. Полученные спектры представлены на рис. 3. Спектры отражения были измерены для 2-х типов поляризации ИК излучения: для *p* типа, когда вектор напряженности электрического поля колеблется в плоскости падения, и для *s*- типа, когда вектор напряженности электрического поля перпендикулярен плоскости падения. Заметные колебания значений физической величины по оси Y, вызваны интерференцией ИК излучения на матрице фотоприемника.

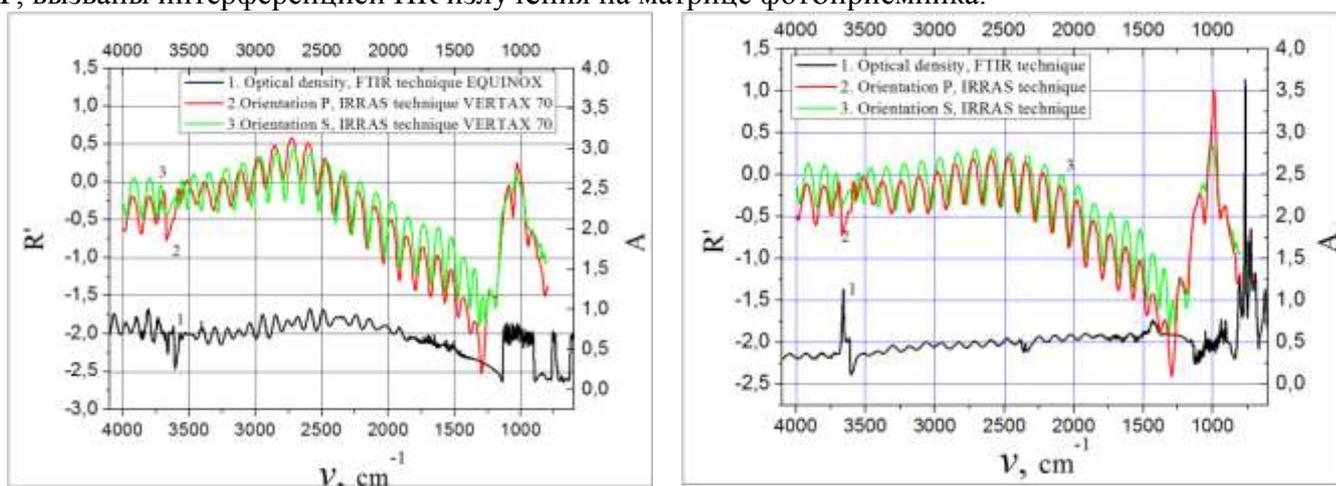


Рис 3. Спектры отражения, полученные методом IRRAS для чистого CdS (левый рисунок), образцов твердых растворов CdS(0,9) – PbS(0,1) (правый рисунок) и спектры пропускания, полученные методом FTIR для чистого образца CdS

Измерения показали, что спектры отражения *p* и *s* поляризаций почти не отличаются друг от друга. Это может говорить о том, что поверхность образца имеет довольно большую степень шероховатости (см. рис. 5). В силу этой шероховатости поверхность представляет собой набор плоскостей с различной ориентацией, поэтому поляризация падающего излучения не имеет значения. Из сравнения спектров отражения образца с содержанием свинца и пленки чистого сульфида кадмия можно сделать заключение, что они почти не отличаются по форме и положению. Сравнение кривых на рис. 3 с результатами работы [ ] приводит к заключению, что плазменный минимум в средней или дальней ИК области спектра для пленок типа CdS может быть достаточно глубоким - перепад значений отражения может достигать нескольких десятков раз. Для результатов, представленных на рис 3, это обстоятельство «маскируется» логарифмическим масштабом на оси ординат.

#### Изображение поверхности пленки

Величина возможной электронной эмиссии на исследуемых пленках зависит от рельефа поверхности, сведения о которой дают исследования на электронном и оптическом микроскопах. На левой фотографии рис. 4, сделанной во вторичных электронах, узкозонная фаза выглядит

светлее фона, поскольку в ее состав входит более тяжелый элемент (свинец) который уменьшает глубину проникновения первичных и таким образом увеличивает выход вторичных электронов. Еще сильнее подобная ситуация проявляется на отраженных электронах. Эта ситуация подтверждается и профилем масс, снятом на оже- и масс-спектрометре Perkin-Elmer PHI SAM 4300 (здесь не приводится), свидетельствующем об обогащении поверхностного слоя исследуемой пленки свинцом.

Электронно-микроскопические фотографии пленок CdS-PbS показывают наличие на их поверхности кристаллитов размером в доли микрона и несколько микрон, которые могли бы служить остриями для туннельной эмиссии. Эти кристаллиты в основном принадлежат узкозонной фазе твердых растворов (с большим содержанием сульфида свинца). Отметим, что рассматриваемые пленки [12] обладают радиационной стойкостью [13].

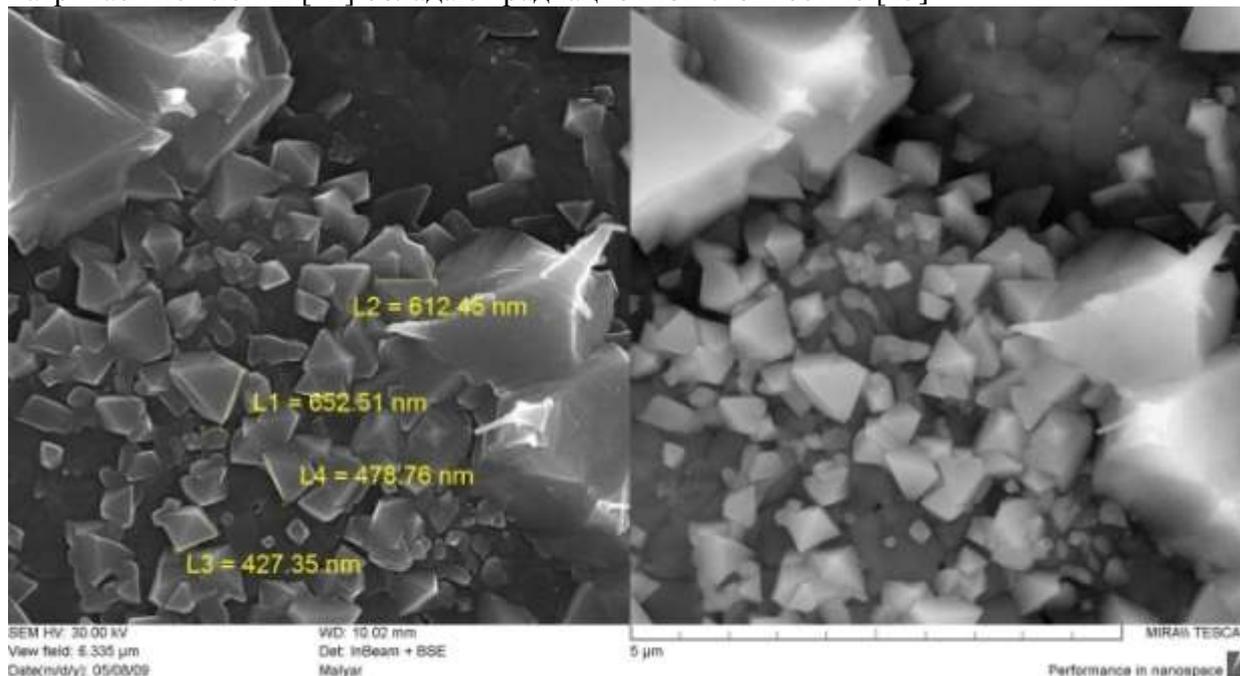


Рис. 4. Изображение поверхности пленочной мишени состава CdS(0,9)-PbS(0,1) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira II LMU в двух датчиках: вторичных электронов (слева) и отраженных электронов (справа).

Ускоряющее напряжение 30 кВ, поле зрения 6,35 мкм

На фотографиях рис. 5, снятых с увеличением 2000х на отражение без светофильтров на оптическом металлографическом микроскопе Альтами МЕТ-5, видны темные бугорки линейным размером в единицы и десятые доли микрона, соответствующие преципитатам узкозонной фазы (с преимущественным содержанием свинца). Заметим, что увеличение электронного микроскопа, использованное для получения фотографий примерно в 10 раз выше, чем оптического.

**О вторично-ионном фотоэффекте как аналоге вторичной электронной и туннельной фотоэмиссии**

В конце 90-х годов прошлого столетия начались систематические исследования влияния света на выход вторичных ионов кадмия, свинца и серы из пленочной мишени фотопроводящего сульфида кадмия-свинца, представляющего собой ряд ограниченных твердых растворов PbS в CdS (малая растворимость) и CdS в PbS (большая растворимость). В первом приближении пленка твердого раствора рассматривалась как двухфазная, состоящая из широкозонной фазы CdS и узкозонной PbS, хотя, строго говоря, эти фазы представляли собой ограниченные твердые растворы с разной степенью растворимости компонент.

Это полупроводниковое соединение сыграло роль модельного при исследовании вторично-ионного фотоэффекта (ВИФЭ) – такое название было дано обнаруженному физическому явлению.

При подсветке белым светом выход положительных вторичных ионов кадмия (в качестве первичных использовались положительные ионы кислорода, азота или аргона) уменьшался, а ионов свинца увеличивался. Разное поведение ионов кадмия и свинца [14] потребовало разработки

теоретических представлений [15] о механизме протекающих процессов. Проведенные расчеты показали, что уменьшение выхода вторичных положительных ионов при освещении происходит в результате понижения приповерхностного потенциального барьера, препятствующего выходу электронов в вакуум. В результате выход электронов увеличивается, что приводит к компенсации вторичных положительных ионов и, тем самым, к уменьшению их числа (*компенсационный механизм*). Такой эффект получил название *нормального вторично-ионного фотоэффекта*.

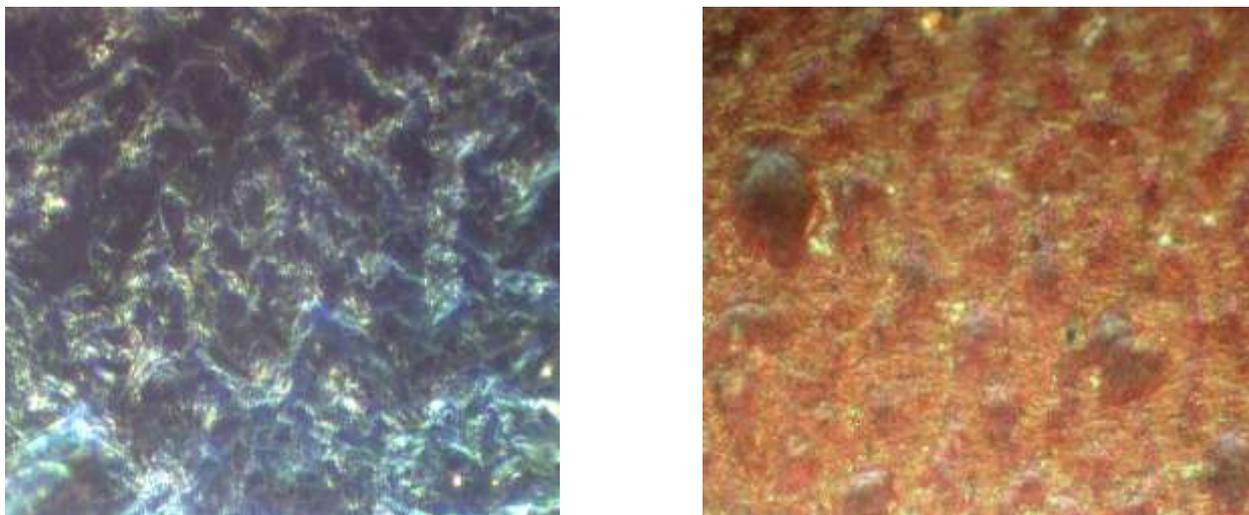


Рис. 5. Оптические фотографии пленки аналогичной по составу и условиям приготовления представленной на рис. 4: слева – до активирующего отжига, справа – после отжига при температуре 550<sup>0</sup>С в течение 10 мин

Увеличение выхода положительных вторичных ионов связано с *рекомбинационным механизмом*. Он заключается в том, что электронно-дырочные пары, созданные в широкозонной либо в узкозонной фазе поглощенным светом, при рекомбинации выделяют энергию, вызывающую локальный нагрев кристаллитов узкозонной фазы, в которой в основном и происходит рекомбинация и облегчающую выход вторичных ионов. Подобный механизм имел место и при распылении монооксида кремния положительными ионами аргона [16]. Такой вид вторично-ионного фотоэффекта (ВИФЭ) получил название аномального.

Расширение круга полупроводниковых соединений, обнаруживающих вторично-ионный фотоэффект, привело к исследованию монокристаллов GaAs и CdTe [17]. В этом исследовании было показано, что нормальный ВИФЭ можно сопоставить с собственной, а аномальный – с примесной фотопроводимостью, т.е. была подтверждена актуальность применения «полупроводникового» подхода к объяснению механизма фотоактивированного ионного распыления к мишеням разного состава и кристалличности.

Для сравнительной оценки влияния света и первичного ионного пучка был проведен расчет соотношения интенсивности подсветки и первичного ионного пучка во вторично-ионном фотоэффекте [18]. Анализ на основе вторично-ионного фотоэффекта был применен и к полупроводниковой структуре, используемой в приборах ночного видения и содержащей монооксид свинца [19].

#### Обсуждение результатов

Ситуация с продвижением электронной эмиссии в инфракрасную область спектра видна на примере неохлаждаемых ПНВ с эмиссией электронов в вакуум: их продвижения в среднюю и дальнюю ИК области спектра с использованием традиционных механизмов работы, по-видимому, не ожидается, хотя отмечается такое их важное преимущество как практическая безынерционность [20].

В данной статье проведено предварительное исследование возможности фотоэмиссии для среднего и дальнего ИК диапазонов на основе плазменного резонанса или взаимодействия плазменных резонансов, имеющих место как при воздействии ИК излучения, так и под влиянием

ускоренных электронов (характеристические потери). Механизм оптического плазменного резонанса, неоднократно наблюдаемого в поликристаллической пленке на основе сульфида кадмия или сульфида кадмия-свинца, требует дальнейшего изучения, поскольку его происхождение и спектральное положение может быть связано не только с концентрацией свободных электронов в пленочной мишени, но и с размером кристаллитов, представляющих собой естественно образующиеся в процессе изготовления наночастицы [21].

Представляется целесообразным использовать эффект взаимодействия двух видов резонансов (возникающего под действием ускоренных электронов и оптического), исследовавшихся, насколько нам известно, до сих пор по отдельности (см. рис. 1 и 6).

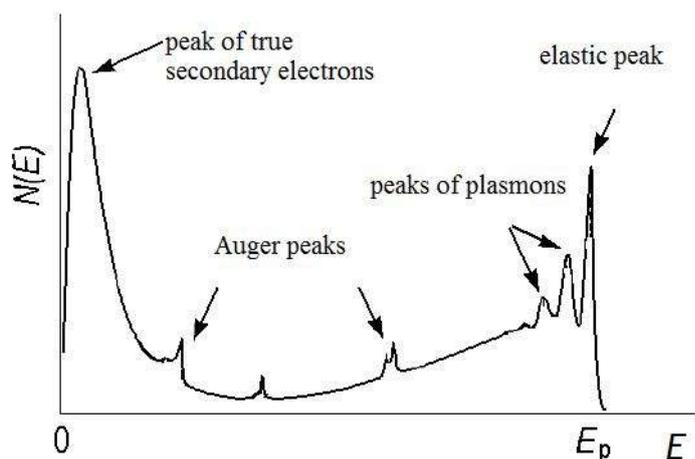


Рис. 6. Типичный спектр характеристических потерь (вторичных) электронов вблизи энергии первичных электронов  $E_p$  [8].

При полевой (туннельной) электронной эмиссии, по свидетельству ряда авторов, тоже могут возникать плазмоны. Именно эта ситуация нуждается в дальнейших исследованиях для продвижения в среднюю ИК область спектра.

О возможности взаимодействия двух плазменных резонансов в нашем распоряжении имеются пока косвенные свидетельства, основанные на известном подобии процессов выхода ионов и электронов с поверхности полупроводниковой мишени под влиянием ее освещения.

Если в первом случае (рост выхода вторичных ионов при освещении) речь идет о расшатывании кристаллической решетки энергией рекомбинирующих электронно-дырочных пар, созданных светом (аномальный ВИФЭ), то во втором случае выход электронов из мишени может стимулироваться плазменным резонансом свободных носителей заряда, возникающим при поглощении излучения среднего или дальнего ИК-диапазонов в зависимости от концентрации свободных носителей заряда в полупроводниковой мишени.

Ранее было показано, как уже отмечалось, что увеличение выхода вторичных ионов при освещении связано с расшатыванием кристаллической решетки при нагреве за счет энергии фотоносителей, выделяющейся при их рекомбинации. Причем превышение температуры над комнатной нередко составляет не более десяти градусов Цельсия. Этой небольшой энергетической добавки, повышающей амплитуду колебаний решетки, хватает для повышения выхода ионов на единицы - десятки процентов.

С другой стороны, энергия плазмонов в спектре характеристических потерь лежит в диапазоне  $10^{-3}$  -  $10^4$  эВ и более [7], что соизмеримо с энергией плазмона в оптическом плазменном резонансе при длине волны 8 мкм и *делает возможным их взаимодействие*. По этой причине повышение выхода ионов при освещении и физическая модель такого повышения (аномальный вторично-ионный фотоэффект) могут служить аналогом (но пока не доказательством!) влияния оптического плазменного резонанса на фотоэлектронную эмиссию из полупроводника.

Продолжая аналогию с вторично-ионным фотоэффектом (физическое моделирование), заметим, что влияние оптического плазменного резонанса на выход электронов (плазменный фотоэффект) может иметь место и без взаимодействия с плазменным резонансом, возбуждаемым ускоренными электронами и проявляющимся в характеристических потерях, хотя, по-видимому, с меньшей эффективностью.

Экспериментальное подтверждение высказанных предположений пока находится на начальном этапе. Вариант наблюдения туннельной эмиссии на воздухе (при освещении видимым светом) выполнен для аналогичных пленок на туннельном микроскопе [22]. Есть основания полагать, что по сравнению с воздухом туннельная эмиссия в вакуум будет облегчена из-за уменьшения поверхностного потенциального барьера в сульфиде кадмия n-типа, связанного с кислородом, образующим акцепторную примесь. С другой стороны, это потребует наблюдения внешнего фотоэффекта от плазменного резонанса в средней инфракрасной области спектра, что нуждается в приборной реализации и представляет собой в значительной мере самостоятельную задачу.

#### Выводы

1. Использование фотоэлектронной эмиссии из полупроводника, как показывает предварительное рассмотрение, выполненное по аналогии с исследованным нами вторично-ионным фотоэффектом, позволит превратить оптический плазменный резонанс в средней ИК-области спектра в разновидность электронного фотоэффекта.

2. Гетерофазный пленочный полупроводник типа CdS-PbS вследствие радиационной стойкости и тенденции к формированию субмикронных выступов на поверхности (острия) может служить в качестве модельного вещества для экспериментального исследования влияния плазменного резонанса на выход электронов из полупроводникового фотокатода.

3. Поскольку плазменный резонанс в полупроводниках имеет место в средней ИК-области спектра при комнатной температуре, индуцированная им эмиссия электронов в вакуум может наблюдаться без специального охлаждения.

Благодарности. Авторы благодарны Н.Д. Жукову за предложенную тему и обсуждение возможных подходов к ее развитию, М.Д. Матасову, А.А. Скапцову, М.И. Шишкину за предоставление результатов оптических измерений, Д.И. Биленко и Н.Б. Трофимовой (Кац) за участие в обсуждении результатов по плазменному резонансу.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 11-08-00529а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Г. Роках, А.Г. Жуков, А.А. Сердобинцев и др. // Физика полупроводников и полупроводниковая электроника. Сборник статей. - Саратов: Изд-во Гос. УНЦ «Колледж», 2001 – с. 56-62.
2. А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.А. Сердобинцев // Известия ВУЗов. Прикладная нелинейная динамика. 2006. Т. 14. № 1. С. 113-118.
3. Т.А. Вартанян, Е.В. Ващенко, Н.Б. Леонов и др. // ЖЭТФ 1999. Т. 136. Вып. 1(7). С. 163-168.
4. Н.П. Абаньшин, Б.И. Горфинкель, А.Н. Якунин // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 7. С. 94-102.
5. М. А. Трищенко, И. И. Таубкин, А. М. Филачев // Электронная техника, сер. 2 Полупроводниковые приборы. 2010. Вып. 1(224). С. 31-45.
6. А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Трищенко Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы. – М.: Физматкнига, 2005.
7. А.Г. Роках, Н.Б. Кац // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. Вып. 1. С. 6-10.
8. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин и др. Введение в физику поверхности – М.: Наука, 2006. С. 116-119.
9. Д.И. Биленко Комплексная диэлектрическая проницаемость. Плазменный резонанс свободных носителей заряда в полупроводниках. - Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. -44 с.
10. T. Buffeteau et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 5020-5027.
11. Carol R. Flach, Anre Gericke, Richard Mendelsohn // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 58-65.
12. А.Г. Роках, А.В. Кумаков, Н.В. // ФТП. 1979. Т. 13. Вып. 4. С. 787–790.
13. А.Г. Роках // Письма в ЖТФ. 1984. Вып. 13. С. 820–824.
14. А.А. Сердобинцев, А.Г. Роках, С.В. Стецюра // ЖТФ. 2007. Т. 27. Вып. 11. С. 96-102.
15. A.G. Rokakh, A.A. Serdobintsev, S.V. Stetsyura, et al. Optical Control of Ion Sputtering. Handbook on Mass Spectrometry: Instrumentation, Data and Analysis, and Applications. Editors: J. K. Lang. – N.-Y., 2009, pp. 325-344.
16. A.G. Rokakh, M.D. Matasov // Physics Express. 2011. Vol.1. №1. P. 57-66.
17. A.G. Rokakh, M.I. Shishkin, Yu.N. Perepelitsyn, et al. // Physics Express. 2013. Vol. 3. P.2.
18. М.Д. Матасов, А.Г. Роках, Оценка мощности световой накачки узкозонной фазы при фотоиндуцированном ионном распылении // XXII Международная научно-техническая конференция, школа молодых специалистов и выставка по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 22-25 мая 2012. Москва, Россия. Труды конференции. С. 38-39.

19. А.Г. Роках, М.Д. Матасов, А.А. Сердобинцев и др. Фотоиндуцированный выход вторичных ионов из структуры SiO-AlGaAs-GaAs // XXII Международная научно-техническая конференция, школа молодых специалистов и выставка по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 22-25 мая 2012. Москва, Россия. Труды конференции. С. 36-37.
20. В. П. Бегучев, А. Л. Чапкевич, А. М. Филачев // Прикладная физика. 1999. № 2. С. 132–139.
21. S.A. Maier. Plasmonics: Fundamental and Applications. UK, Springer Science+ Business Media, 2007. Pp. 178-188.
22. С.С. Яшникова, С.А. Климова, И.В. Маляр и др. Исследование сульфида кадмия с монослоем арахината свинца на поверхности методом СТМ // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанопотоника и нелинейная физика»: Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2011. С. 80-81.

## СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОПУСКАНИЯ СТЕКЛЯННОГО ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

*А.С. Пластун<sup>1</sup>, А.И. Конюхов<sup>1</sup>, Е.А. Романова<sup>1</sup>, Т. Бенсон<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

<sup>2</sup> *Университет Ноттингема, Великобритания*

В статье представлены результаты численного моделирования пропускания стеклянного фотонно-кристаллического волокна. Для численного моделирования был использован векторный метод, основанный на преобразовании Фурье. В исследуемом волокне присутствовали различные деформации гексагональной структуры. Показано возможность совместного возбуждения мод полного внутреннего отражения и основной моды фотонной запрещенной зоны.

### Введение

Фотонная запрещенная зона формируется периодическими диэлектрическими структурами [1]. Известны оптические волокна с волноведущей областью, заполненной воздухом [2], жидкостями [3] или стеклом. Волноведущая сердцевина формируется центром, окруженным оболочкой с фотонной запрещенной зоной [4, 5]. Спектральная избирательность фотонно-кристаллических волокон (ФКВ) открывает большие перспективы их использования в спектроскопии [5]. Стеклянные ФКВ имеют низкие потери на изгиб, хорошую пропускную способность, позволяют управлять дисперсией [3,4]. Спектральная зависимость потерь в волокне имеет большое значение при использовании ФКВ. ФКВ содержит несколько основных источников потерь таких, как потери при рассеивании, отражении, потери, возникающие за счет связи мод высшего порядка с основными модами ФКВ. Важно правильно их оценить.

В этой статье нами было рассмотрено теллурическое низкоконтрастное волокно [6]. Процесс его изготовления при помощи вытяжки и его характеристики описаны в [6].

Для расчета потерь в волокне был использован метод расчета пропускания структуры с использованием преобразования Фурье [7]. В этом методе производные поля и диэлектрической проницаемости рассчитываются при помощи преобразования Фурье. Данный метод был модифицирован, используя «широкоугольную» схему. Эта численная схема позволяет учесть влияние производной второго порядка по отношению к направлению распространения  $z$ .

Пропускание ФКВ было рассчитано при возбуждении структуры гауссовым пучком, сфокусированном в центр волокна.

### Дисперсионная диаграмма ФКВ

В этой части описаны свойства фотонной запрещенной зоны ФКВ, описанного в [6].

Поперечное распределение показателя преломления показано на рис. 1а. На нем белые участки соответствуют стеклянным стержням с высоким показателем преломления  $n_{high}$ . Черные области соответствуют стеклу оболочки с показателем преломления  $n_{low}$ . В волокне также присутствуют деформации структуры. Средний диаметр стержней с высоким показателем преломления составляет 2,25 мкм. Среднее расстояние между ними – 8,6 мкм [6]. Показатель преломления стержней и оболочки показан на рис. 1б.

Рис. 2 показывает результат расчета дисперсионной диаграммы ФКВ. На диаграмме продемонстрирована спектральная зависимость эффективных показателей преломления  $n_{eff}$  от мод ФКВ. Эффективные показатели преломления были получены из волнового уравнения для вектора

магнитного поля [1]. При расчете был использован метод плоских волн [8]. Поперечное распределение показателей преломления было рассчитано напрямую из микрофотографии торца ФКВ. Дисперсионные свойства стержней и стекла оболочки одинаковы (рис. 1Б). Это позволило нам рассчитать дисперсионную диаграмму с использованием дисперсии среды, рассчитанной для [8].

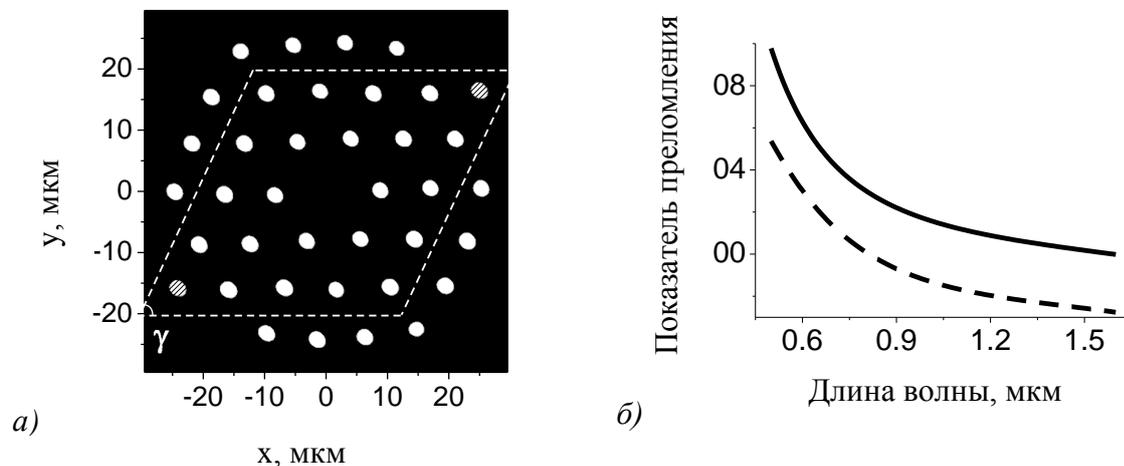


Рис. 1. Стекланный ФКВ [6].

а - поперечное распределение показателя преломления; б - показатель преломления стекол ФКВ. Сплошная и штрихованные линии описывают соответственно  $n_{high}$  и  $n_{low}$ .

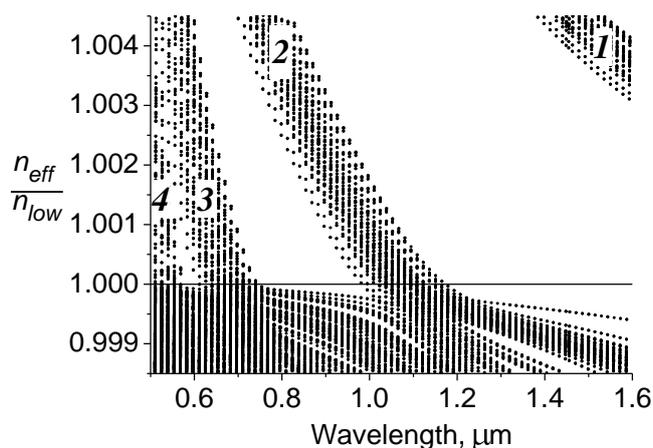


Рис.2. Дисперсионная диаграмма ФКВ. Цифры 1,2,3,4 показывают различные запрещенные зоны волокна

У ФКВ существует три фотонные запрещенные зоны в диапазоне длин волн, показанном на рис.2. Первая фотонная запрещенная зона находится на длинах волн от 1,2 мкм, вторая локализована между 0,75 мкм и 1 мкм и третья находится в районе 0,6 мкм. В пределах этих длин волн свет может распространяться в центральной области ФКВ (так называемый «дефект» ФКВ). Подобный свет можно считать направляемой модой запрещенной зоны. Экспериментальные наблюдения направляемых мод ФКВ [6] хорошо согласуются с результатами метода плоских волн (рис.2).

У мод фотонной запрещенной зоны эффективный показатель преломления  $n_{eff}/n_{low} < 1$ , в то время как у мод полного внутреннего отражения  $n_{eff}/n_{low} > 1$ . Моды полного внутреннего отражения в основном направляются стеклянными стержнями с высоким показателем преломления, которые служат в качестве волокна со ступенчатым изменением показателя преломления. Длина волны 1,2 мкм (рис. 2) соответствует граничной частоте мод высокого порядка. На длинах волн  $0,5 \text{ мкм} < \lambda < 1,2 \text{ мкм}$  обнаружено сосуществование мод высокого порядка и моды фотонной запрещенной зоны, направляемой центральной областью с низким показателем преломления (дефектом). Для

длины волны больше 1,2 мкм только основные направляемые моды распространяются в стержнях с высоким показателем преломления.

Поперечное сечение стержней с высоким показателем преломления в экспериментальном ФКВ не круглое (рис.1а). Их форма варьируется от стержня к стержню. Это ведет к отсутствию вырождения у направляемых мод. Моды с одинаковой симметрией в поперечном распределении поля группируются в диапазоне определенных длин волн (рис.2). Свойства симметрии направляемых мод может быть описано в приближении мод круглого волокна со ступенчатым профилем показателя преломления. Первая группа мод соответствует основным  $HE_{11}$  – модам. Вторая группа принадлежит к  $TE_{01}$  - ,  $TM_{01}$  - и  $HE_{21}$  – модам. Третья группа соответствует  $EH_{11}$  и  $HE_{12}$  модам ступенчатого волокна. Четвертая группа состоит из  $EH_{21}$  - ,  $HE_{31}$  – мод и других мод высокого порядка.

### Моделирование распространения поля в ФКВ

Векторные уравнения распространения для поперечных компонент вектора магнитного поля  $\mathbf{H}=(H_x, H_y, H_z)$

$$\begin{cases} \left(1 - \frac{i}{2\beta} \frac{\partial}{\partial z}\right) \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{i}{2\beta} P_{xx} H_x + P_{xy} H_y = 0 \\ \left(1 - \frac{i}{2\beta} \frac{\partial}{\partial z}\right) \frac{\partial H_y}{\partial z} - \frac{i}{2\beta} P_{yx} H_x + P_{yy} H_y = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Где  $z$  - направление распространения (x,y) – поперечные координаты.  $\beta$ – постоянная пропускания, а операторы  $P_{xx}$ ,  $P_{xy}$ ,  $P_{yx}$ ,  $P_{yy}$  в виде

$$\begin{aligned} P_{xx} H_x &= \nabla_{\perp}^2 H_x + (k^2 n^2 - \beta^2) H_x - \frac{\partial \ln(n^2)}{\partial y} \frac{\partial H_x}{\partial y}, \\ P_{xy} H_x &= \frac{\partial \ln(n^2)}{\partial y} \frac{\partial H_y}{\partial x}, \\ P_{yy} H_y &= \nabla_{\perp}^2 H_y + (k^2 n^2 - \beta^2) H_y - \frac{\partial \ln(n^2)}{\partial x} \frac{\partial H_y}{\partial x}, \\ P_{yx} H_y &= \frac{\partial \ln(n^2)}{\partial x} \frac{\partial H_x}{\partial y} \end{aligned} \quad (2)$$

Где  $k=2\pi/\lambda$  – волновое число,  $n(x,y)$  – поперечное распределение показателя преломления. Показатель преломления является комплексным. Действительная часть показателя преломления  $n(x,y)$  отвечает за распределение, показанное на рис. 1а. Мнимая часть показателя преломления связана с коэффициентом поглощения  $\alpha$ ,  $Im(n)=\alpha\lambda(4\pi)^{-1}$ . В расчетах использовался эффективный коэффициент поглощения  $\alpha = 11 \text{ м}^{-1}$  для стекла и  $\alpha = 400 \text{ м}^{-1}$  для поглощающей границы.

Уравнения 1 решаются путем разложения вектора  $(H_x, H_y)$  и комплексного показателя в ряды Фурье [7]. В расчетах применялось приближение Паде (1,1) и схема Кранка-Николсон [9]. На каждой ступени пропускания решалась система линейных уравнений для обновления данных поперечных компонент вектора магнитного поля. Линейно поляризованный Гауссов пучок использовался для возбуждения ФКВ. Радиус пучка составил 8 мкм.

Выходное поле после прохождения через ФКВ 60 мм длиной показано на рис. 3а-в. Волокно остается одномодовым в достаточно широкой спектральной зоне. Рисунки 3а и 3в показывают поле на длинах волн, лежащих внутри фотонных запрещенных зон. Поперечная структура поля (рис.3а,в) формируется модой ФКВ, распространяющейся в центральной зоне с низким показателем преломления и полем, направляемым стержнями с высоким показателем преломления, которые являются в этом случае волокнами со ступенчатым показателем преломления. На длине волны 0,61 мкм (рис. 3а) моды ФКВ сосуществуют вместе с модами высших порядков, распространяющихся внутри стержней.

Было обнаружено сильное ограничение поля для длин волн больше 1,23 мкм (рис.3в). В этой зоне поле распространяется в основной моде ФКВ и частично в шести стержнях. Длина волны 1,2 мкм является порогом мод высших порядков отдельных стержней (рис 2). Поле, распространяющееся в них, соответствует  $HE_{11}$  –модам круглого волокна со ступенчатым показателем преломления. Поляризация в центральной зоне ФКВ в основном линейная, в то время как поле внутри стержней эллиптически поляризовано. Из-за модального двулучепреломления эллиптичность поляризации меняется во время распространения пучка.

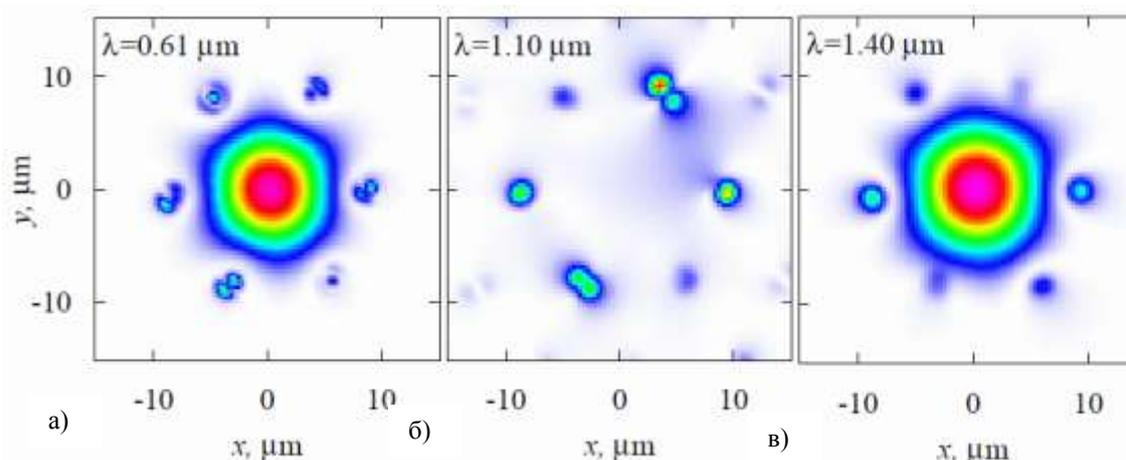


Рис. 3. Выходное поле для  $z=60$ мм. Поперечное распределение  $z$ -компонент вектора Пойнтинга на трех разных длинах волн

Энергия поля, проходящего через центральную зону ФКВ показана на рис. 4. На длине волны, соответствующей фотонной запрещенной зоне, энергия поля начинает затухать (рис.4,  $\lambda = 1,4$  мкм). После переходного процесса, поле начинает распространяться в центральной зоне ФКВ (рис 3.в). На границе запрещенной зоны часть излучения захватывается стержнями. Интерференция между модами ФКВ и модами стержней ведет к осцилляциям энергии поля (рис.4,  $\lambda = 1,0$  мкм). Вне запрещенной зоны, энергия поля внутри средней зоны быстро спадает (рис. 4,  $\lambda = 1,1$  мкм). Соответственно, пропускание ФКВ на этой длине волны также низко.

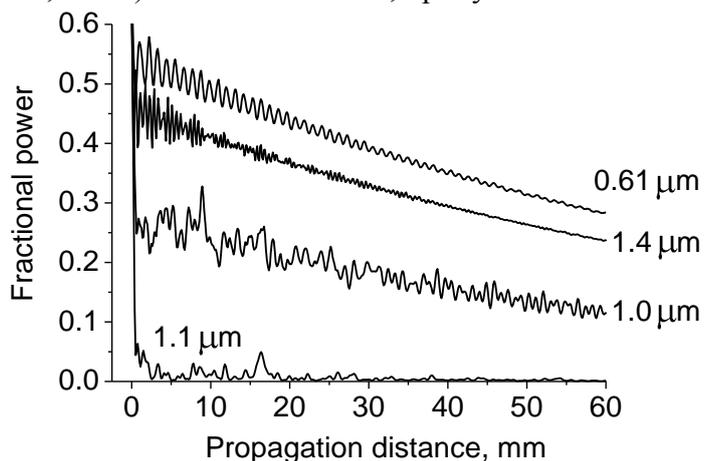


Рис. 4. Мощность пучка, соответствующая центральной зоне ФКВ для трех различных длин волн

Спектр пропускания для ФКВ показан на рис.5. Пропускание было рассчитано для структуры длиной 60 мм. Существует несколько групп волн с низкими потерями на пропускание. Их поле направляется зоной ФКВ с низким показателем преломления, иначе говоря, возбуждаются моды «дефекта» ФКВ. Спектр затухания хорошо согласуется с расчетом структуры запрещенной зоны, рассчитанной методом плоских волн (рис. 2). Спектр пропускания согласуется с экспериментальными результатами (6). Результаты показывают наличие устойчивой одномодовой структуры в широком диапазоне длин волн.

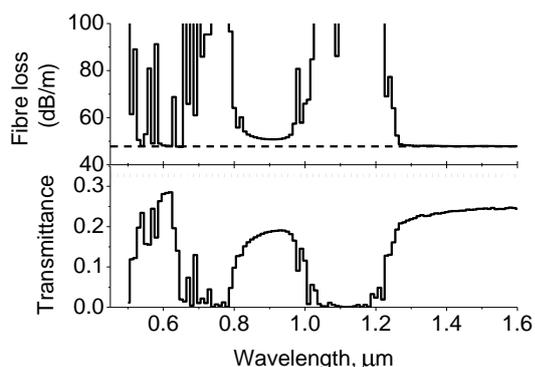


Рис.5 Результат расчета спектра пропускания ФКВ. Пунктирная линия на уровне 47,77 дБ/м показывает затухание структуры

## Вывод

Для моделирования спектра пропускания стеклянного фотонно-кристаллического волокна предложен метод расчета, основанный на преобразовании Фурье с приближением Паде (1,1) и схеме Кранка-Николсон. Функция поперечного распределения показателя преломления волокна, рассчитывалась с использованием микрофотографии торца волокна. Используемая модель позволяет рассчитать распределение поля на любой длине волны, и, таким образом, рассчитать поглощение волокна в широком диапазоне длин волн.

Было проанализировано затухание света в стеклянном ФКВ. Волокно возбуждалось гауссовым пучком, сфокусированным на торец волокна. В диапазоне длин волн, соответствующем фотонной запрещенной зоне наблюдалось пропускание с относительно низким уровнем потерь. Рассмотренное волокно поддерживает распространение основной моды фотонной запрещенной зоны. Мода сосуществует с модами высшего порядка стержней, окружающих центр волокна. На длинах волн запрещенной зоны, энергия концентрируется в центре волокна.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, "Photonic Crystals," Princeton University Press, 1995.
2. R.F. Cregan, B.J. Managan, J.C. Knight, et al. // Science. 1999. Vol. 285. P. 1537-1539.
3. R.T. Bise, R.S. Windeler, K.S. Kranz, et al. // Opt. Soc. of Am. 2002. Vol. 70. P. 466-468.
4. F. Luan, A. K. George, T. D. Hedley, et al. // Opt. Lett. 2004. Vol. 29. P. 2369-2371.
5. P. St. J. Russell // Science. 2003. Vol. 299. P. 358-362.
6. J. Lousteau, G. Scarpignato, G.S. Athanasiou, et al. // Opt. Lett. 2012. Vol. 37. P. 4922-4924.
7. J. M. López-Doña, J. G. Wangüemert-Pérez, I. Molina-Fernández // IEEE Phot. Tech. Lett. 2005. Vol. 17. № 11. P. 2319-2321.
8. L. Melnikov, I. Khromova, A. Scherbakov et al. // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5950. P.595012.
9. В.К. Саульев Интегрирование уравнений параболического типа методом сеток - М.: ФИЗМАТЛИТ, 1960.

## ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ В НЕЛИНЕЙНЫХ МИКРОРЕЗОНАТОРАХ

*Д.С.Животков, Е.А.Романова*

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

Методом компьютерного моделирования показано, что в микрорезонаторе с аномальной дисперсией при непрерывной накачке формируются оптические импульсы, форма которых определяется величиной нелинейной фазовой модуляции  $\sim n_2 P_0$  и величиной расстройки излучения накачки относительно частоты моды резонатора.

## Введение

Интенсивное развитие интегральной оптики и нанотехнологий свидетельствует о потребности создания микро- и нано- размерных оптических устройств. Потребность в создании таких устройств объясняется относительно низким быстродействием электронных устройств, которое ограничено большим временем рекомбинации электронов. Скорости передачи данных и обработки информации в оптических устройствах могут быть значительно больше. Электроника нового поколения способна заменить крупногабаритные приборы на компактные и эффективные

устройства. Новые оптические технологии позволяют создавать наноразмерные оптические объекты и интегрировать их в оптоэлектронные устройства. Такие технологии открывают большие возможности и новые решения в технических и научных задачах. Актуальность этих технологий объясняется, прежде всего, возможностью их реализации.

На сегодняшний день оптоэлектронные модули уже используются в оптических линиях передач в качестве фильтров, модуляторов, переключателей, мультиплексоров и демультимплексоров. Основными критериями при создании таких приборов являются малое энергопотребление, компактность и быстродействие.

Оптические резонаторы являются элементами большинства оптических или оптоэлектронных приборов. Наиболее известным примером оптического резонатора является резонатор Фабри-Перо, состоящий из двух зеркал, которые располагаются на некотором расстоянии друг от друга. Такие резонаторы неудобно использовать в качестве элементов интегрально-оптических модулей. Интегрально-оптические микрорезонаторы в виде дисков, тороидов, сфер создаются методами литографии, напыления др. [1]. Такие микрорезонаторы во многом унаследовали свойства резонаторов Фабри-Перо, что позволяет использовать полученные для них соотношения. Основное отличие резонаторов типа Фабри-Перо и микрорезонаторов заключается в том, что микрорезонаторы имеют замкнутую форму, значительно уменьшенные размеры, способность работы с широким спектром частот, большую добротность, а также высокую устойчивость к механическим взаимодействиям.

Широкое распространение получили резонаторы с модами шепчущей галереи (МШГ). Впервые такие резонаторы СВЧ диапазона были исследованы Робертом Рихтмайером в 1939 году [2]. В оптическом диапазоне МШГ впервые были получены в 1961 г. [3], а в конце 70-х годов был обнаружен эффект сверхтонкого оптического резонанса в микросферах [4]. Описание таких эффектов стало возможным лишь с появлением мощных компьютеров и развитых численных методов.

Основной проблемой на сегодняшний день является изготовление оптических микрорезонаторов. Современные интегрально-оптические технологии позволяют получить высокодобротные резонаторы, однако ресурсозатратность такого производства высока. Однако, уже существуют решения этой проблемы. Например, «бутылочные» микрорезонаторы создаются с использованием относительно дешевых волоконно-оптических технологий путем кратковременного изменения скорости вытяжки волоконного световода. Такие микрорезонаторы имеют добротность порядка  $10^8$ , что существенно выше, чем у микрорезонаторов, создаваемых с использованием интегрально-оптических технологий [5].

Самым распространенным материалом, используемым для изготовления микрорезонаторов, является плавленый кварц ( $\text{SiO}_2$ ). Однако, особый интерес представляют халькогенидные стекла, такие как сульфид серы ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) и сульфид селена ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ ). На Рис. 1 показаны зависимости показателя преломления плавленого кварца и данных составов халькогенидных стекол от длины волны. Главной особенностью таких стекол является их большая оптическая нелинейность третьего порядка и высокая прозрачность в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне длин волн. Линейный показатель преломления и керровская постоянная халькогенидных стекол (селенидные стекла и сульфидные стекла на Рис.2) имеют большие значения по сравнению с плавленым кварцем и другими видами оптических стекол.

В данной статье рассматривается двумерная модель оптического микрорезонатора с модами ШГ на основе халькогенидных стекол составов  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Рассчитывается дисперсия групповой скорости такого микрорезонатора и решается нелинейное уравнение для амплитуды поля в резонаторе.

### Материальная дисперсия в оптическом микрорезонаторе

В результате распространения в микрорезонаторе оптический импульс на выходе будет уширен относительно начального импульса. Это связано с таким явлением как дисперсия. Дисперсия в оптическом микрорезонаторе разделяется на: материальную (скорость волны зависит от частоты); геометрическую (скорость волны зависит от формы и размеров резонатора); модовую

(различные моды резонатора имеют разную скорость волны); поляризационную дисперсию (скорость волны меняется за счет поляризационных эффектов).

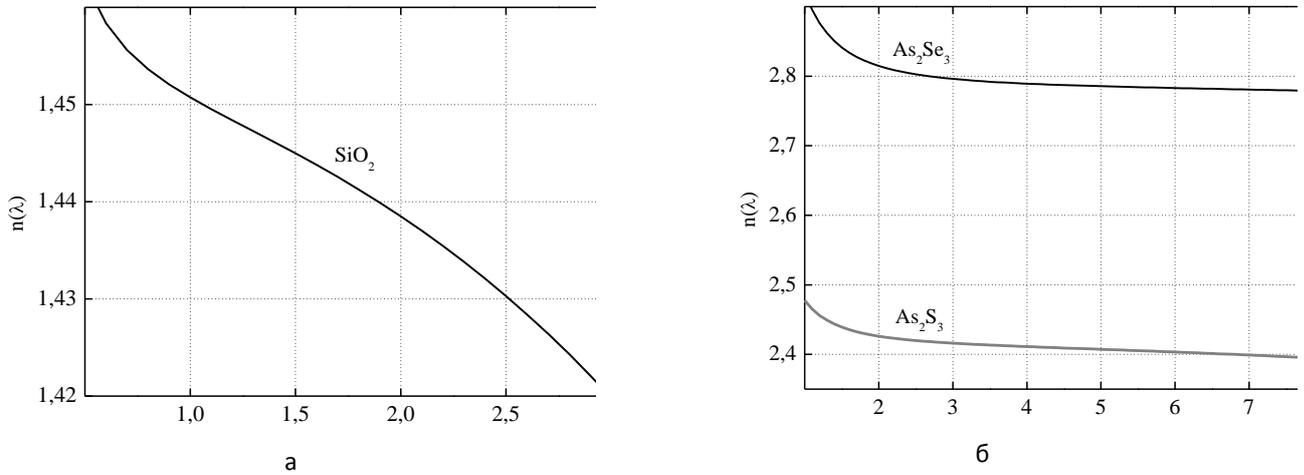


Рис. 1. Зависимость показателя преломления оптических стекол от длины волны: а) плавленый кварц, б) халькогенидные стекла

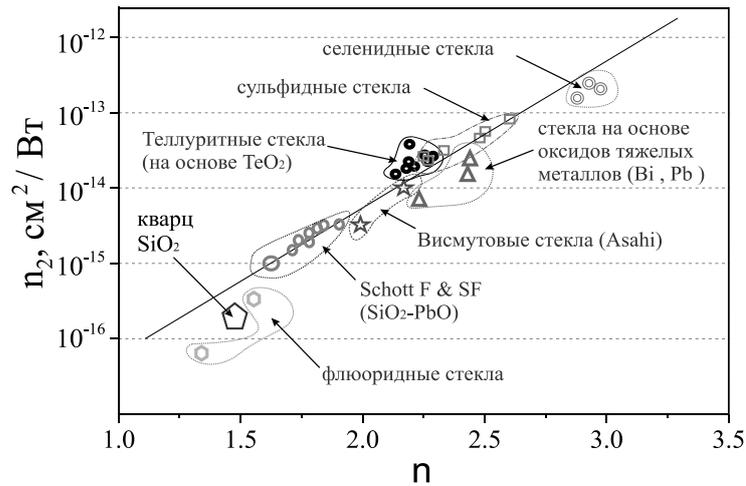


Рис. 2. Соотношение линейного показателя преломления и керровской постоянной для оптических стёкол различного состава [6]

Материальная дисперсия может быть определена как зависимость показателя преломления от длины волны. Для описания материальной дисперсии обычно используются формулы Зельмейера в виде степенного ряда [7]:

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{A_i \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B_i^2}, \quad (1)$$

где  $A_i$  и  $B_i$  - коэффициенты Зельмейера. Они зависят от материала, из которого изготовлен волновод. Для сульфида мышьяка ( $As_2S_3$ )  $A_3 = 0.8765134$ ,  $A_4 = 0.1188704$ ,  $A_5 = 0.9569903$ ,  $A_5 = 0.9569903$ ,  $B_1 = 0.15$ ,  $B_2 = 0.25$ ,  $B_3 = 0.35$ ,  $B_4 = 0.45$ ,  $B_5 = 27.3861$  [8]. Для селенида

мышьяка ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ ):  $A_1 = 6.74238$ ,  $A_2 = 0.2274$ ,  $B_1 = 0.32474$ ,  $B_2 = 22.54$ . На Рис. 1 показаны дисперсионные кривые для этих составов, построенные по формулам Зельмейера (1).

Обычно для оценки материальной дисперсии используют параметр:

$$D = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2}. \quad (2)$$

Материальная дисперсия влияет на резонансные частоты резонатора, которые определяются по формуле:

$$\nu_l = \frac{l \cdot c}{2\pi R \cdot n}. \quad (3)$$

Если  $n$  не зависит от частоты, моды резонаторы эквидистантны. Если  $n$  имеет частотную зависимость ( $n = n(\nu)$ ), то моды резонатора не эквидистантны, т.е. разности частот  $\Delta\nu_l$  зависят от длины волны (Рис. 3а), а разности разностей не равны нулю  $\Delta(\Delta\nu_l) \neq 0$ . Для микрорезонатора коэффициент дисперсии  $D$  определяется следующим образом [9]:

$$D_l = \frac{\nu_l^2}{2\pi R \cdot c} \cdot \frac{\Delta(\Delta\nu_l)}{(\Delta\nu_l)^3} \quad (4)$$

На Рис.3б показаны зависимости коэффициента дисперсии от длины волны, полученные для резонаторов с радиусом 5 мкм и 10 мкм. Отметим, что нуль полной дисперсии микрорезонатора находится на длинах волн, больших, чем нуль коэффициента материальной дисперсии. При больших радиусах резонатора нуль дисперсии коэффициента (4) находится ближе к нулю коэффициента материальной дисперсии (2).

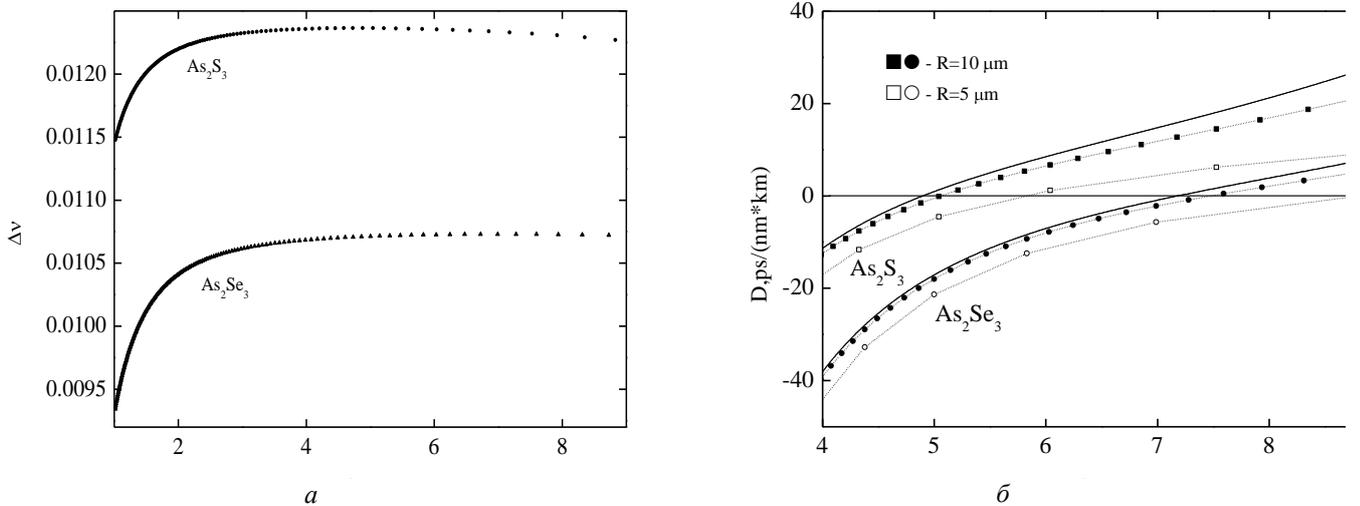


Рис. 3. (а) разность частот микрорезонатора (б) коэффициент дисперсии в зависимости от длины волны.

Сплошными линиями показана материальная дисперсия халькогенидных стекол.  $R$  – радиус резонатора

### Нелинейная динамика поля в микрорезонаторе

Для описания поля внутри резонатора с керровской нелинейностью используется следующее уравнение [10]:

$$\tau_0 \frac{\partial A}{\partial \tau} + \frac{i}{2} \beta_{2\Sigma} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - i\gamma_\Sigma |A|^2 A = -\left( \alpha_\Sigma + \frac{T_c}{2} + i\delta_0 \right) A + \sqrt{T_c} A_{in}, \quad (5)$$

где  $A(\tau, t)$  - амплитуда электрического поля,  $\tau = z/V_g$ ,  $z$  - координата вдоль контура резонатора,  $V_g = 1/\beta_1 \approx c/n_0$  - групповая скорость,  $t$  - время запаздывания,  $\tau_0 = 2\pi R/V_g$  - временной масштаб,  $R$  - радиус резонатора,  $\alpha_\Sigma$  - коэффициент затухания амплитуды за один оборот,  $T_c/2$  - потери на элементе связи за один оборот,  $\gamma_\Sigma = 2\pi R\gamma$ ,  $\gamma = k \cdot n_2$  - нелинейный параметр,

$\beta_{2\Sigma} = (2\omega_l - \omega_{l-1} - \omega_{l+1})(\tau_0 / \omega_{\text{FSR}}^2)$  - коэффициент дисперсии групповой скорости второго порядка,  $\delta_0 = \tau_0(\omega_l - \omega_0)$  - расстройка оптической накачки на частоте  $\omega_0$ ,  $A_{in} = \sqrt{P_0} \exp(i\phi_{in})$  - амплитуда накачки,  $P_0$  - мощность накачки.

Уравнение (5) может быть записано в виде:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi + 2|\psi|^2 \psi = -i\tilde{\alpha}\psi - h, \quad (6)$$

где  $\psi = A[\gamma_{\Sigma}/(2\delta_0)]^{1/2}$ ,  $\tilde{\alpha} = (\alpha_{\Sigma} + T_c/2)/\delta_0$ ,  $x = t(2\delta_0/|\beta_{2\Sigma}|)^{1/2}$ ,  $h = [T_c\gamma_{\Sigma}P_0/(2\delta_0^3)]^{1/2}$  [11].

Будем считать, что импульс, формирующийся в резонаторе, намного короче, чем время обхода контура резонатора  $\tau_0$ . В отсутствие потерь ( $\tilde{\alpha} = 0$ ) уравнение (6) имеет следующие два солитонные решения [12]:

$$\psi_{\pm}(x) = \psi_0 \left( 1 + \frac{2 \sinh^2 \beta}{1 \pm \cosh \beta \cosh(Bx)} \right), \quad (7)$$

где  $\psi_0 = 1/(2(1 + 2 \cosh^2 \beta))^{1/2}$ ,  $B = \sqrt{2} \sinh \beta / (1 + 2 \cosh^2 \beta)^{1/2}$ , а  $\beta$  является решением уравнения

$$h = \sqrt{2} \cosh^2 \beta (1 + 2 \cosh^2 \beta)^{-3/2}. \quad (8)$$

Рассмотрим основные параметры, определяющие величину  $h$  для микрорезонатора на основе сульфида мышьяка.

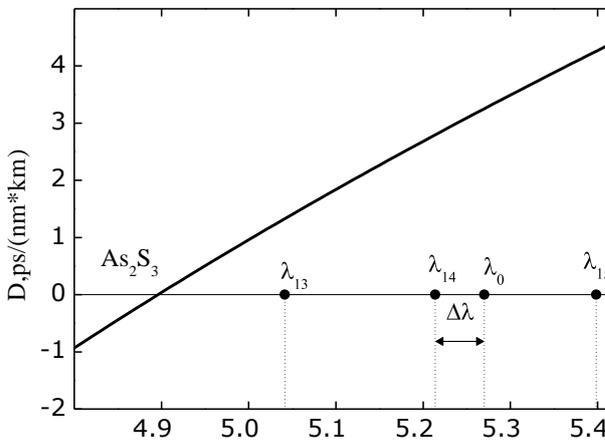


Рис. 4. Длины волн мод микрорезонатора из сульфида мышьяка,  $l = 14$ ,  $\lambda_{14} = 5.2138 \mu\text{m}$ ,  $R = 10 \mu\text{m}$

Каждой моде резонатора соответствует длина волны  $\lambda_l = 2\pi c / \omega_l$ . Мода выбирается в зоне аномальной дисперсии ( $D > 0$ ) (Рис. 4). Длина волны оптической накачки  $\lambda_0$  выбирается произвольно. Расстройку оптической накачки можно определить как:

$$\delta_0 = 2\pi c \tau_0 \left( \frac{1}{\lambda_l} - \frac{1}{\lambda_0} \right). \quad (9)$$

Далеко от края полосы поглощения керровская постоянная халькогенидных стекол может быть определена по формуле, известной в теории кристаллических полупроводников [13]:

$$n_2^0 = 1.7 \cdot 10^{-14} (n^2 + 2)^3 (n^2 - 1) \left( \frac{d_b}{2.5 \cdot n \cdot E_g} \right)^2 \text{ [см}^2\text{/Вт]}. \quad (10)$$

где  $n$  – линейный показатель преломления далеко от края полосы поглощения,  $d_b$  [нм] – средняя длина катион - анионной связи,  $E_g = 2.4$  эВ – оптическая ширина запрещенной стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Результат расчета  $n_2$  по формуле (10) для этого состава:  $1.2 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт. Теперь мы можем определить нелинейный параметр:

$$\gamma_\Sigma = 4\pi^2 R \frac{n_2}{\lambda_l}. \quad (11)$$

Потери в резонаторе за время обхода контура оценим как  $T_c = 10^{-6}$ , а мощность оптической накачки  $P_0$  будем варьировать от 10 Вт до  $10^3$  Вт.

На Рис.5 показаны функции (7), построенные при различных значениях параметров  $P_0$  и  $\delta_0$ .

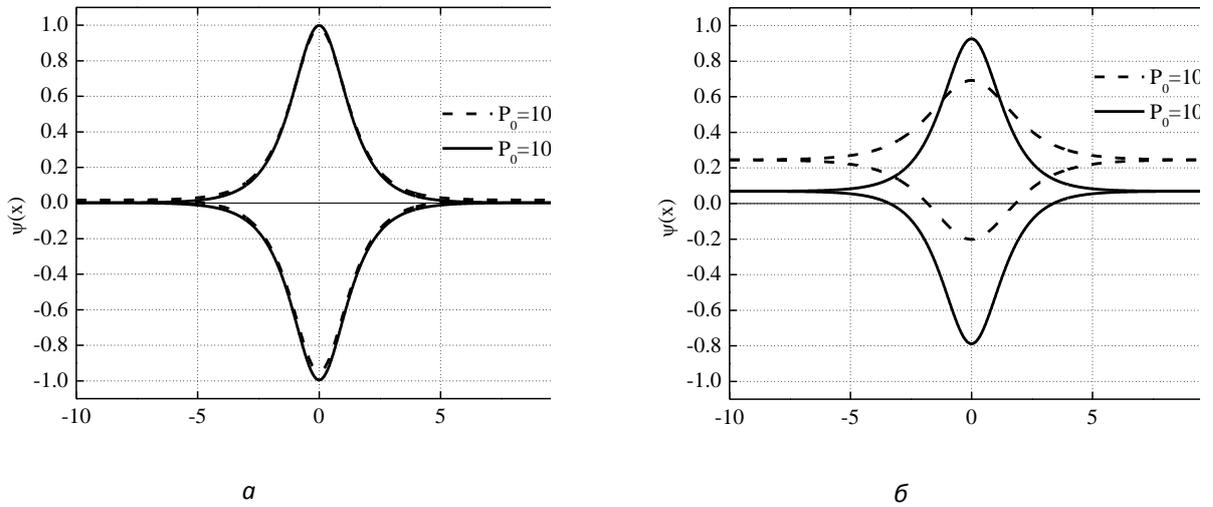


Рис. 5. Решения уравнения (6) при  $\tilde{\alpha} = 0$  и следующих значениях параметров: (а)  $\delta_0 = 117.5 \cdot 10^{-6}$ ,

$\lambda_0 = 5216$  nm; (б)  $\delta_0 = 9.9 \cdot 10^{-6}$ ,  $\lambda_0 = 5214$  nm,  $R = 10$   $\mu\text{m}$

Таким образом, мы показали, что в микрорезонаторе с аномальной дисперсией при непрерывной накачке формируются оптические импульсы, форма которых определяется величиной нелинейной фазовой модуляции  $\sim n_2 P_0$  и величиной расстройки излучения накачки относительно частоты моды резонатора.

Рассчитав функции (7), можно определить амплитуду поля внутри резонатора

$$A_{\pm} = (2\delta_0 / \gamma_\Sigma)^{1/2} \psi_{\pm} \quad (12)$$

и на выходе из резонатора

$$A_{out} = -A_{in} \left[ \sqrt{1 - T_c} + i \sqrt{\frac{2\delta_0 T_c}{\gamma_\Sigma P_0}} \psi_{\pm} \left( t \sqrt{\frac{2\delta_0}{|\beta_{2\Sigma}|}} \right) \right] \quad (13)$$

Эффект формирования импульсов в оптических микрорезонаторах с непрерывной накачкой является основой создания широкополосных оптических гребенок [10].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.Л. Городецкий «Оптические микрорезонаторы с гигантской добротностью». – М.: ФИЗМАЛИТ, 2011. С. 324-332.
2. R.D. Richtmyer //J. Appl. Phys. 1939. Vol. 10. P.391-398.
3. C. G. B. Garret, W. Kaiser, W.L. Bond //Phys. Rev. 1961. Vol. 124. P. 1807-1809.
4. W.M. Irvine //JOBА. 1965. Vol. 55(1). P. 16-19.
5. D.O'Shea, C.Junge, S.Nickel, et al. // Physics optics. 2011. arXiv:1105.0351v1.

6. J. H. V. Price, T. M. Monro, H. Edendorff-Heidepriem, F. Poletti // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2007. Vol. 13. № 3. P.738-749.
7. W. Sellmeier // Annalen der Physik und Chemie. 1871. B. 219. P. 272-282.
8. M. J. Weber, Handbook of Optical Materials, CRC press, 2003.
9. Dissertation an der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, vorgelegt von Pascal Del'Haye aus München, München, den 23.02.2011,101
10. A.B. Matsko, A.A. Savchenkov, W. Liang, et al. // Optics letters. 2011. Vol. 36. № 15. P. 2845-2846.
11. A. B. Matsko, A. A. Savchenkov, D. Strekalov, et al. // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 71. P. 3804.
12. I. V. Barashenkov and Yu. S. Smirnov // Phys. Rev. E. 1996. Vol. 54. P.5707.
13. M.E. Lines // Phys.Rev.B. 1990. Vol. 41. P.6.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАЗВИТИЯ РЕЗОНАНСНОГО САМОВОЗДЕЙСТВИЯ В ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ПУЧКАХ

*И.Л. Пластун, А.Н. Бокарев*

*Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия*

Методом компьютерного моделирования показано, что эффекты резонансного самовоздействия проявляются в достаточно узком диапазоне интенсивности пучка – при высокой интенсивности, когда разность заселённостей близка к нулю, модуляционные колебания остаются равномерными, но частота колебаний уменьшается вдвое по сравнению с невозмущённой средой, а влияние эффектов резонансного самовоздействия наиболее интенсивно проявляется в случае, когда заселённость верхнего уровня примерно в 2 раза ниже заселённости нижнего уровня.

Эффекты резонансного самовоздействия в протяжённых лазерных пучках изучались достаточно давно (см, например, обзор [1]), однако большинство исследований касались изучения линзовых свойств среды [2,3] в то время как влияние эффектов наведённой линзы и диафрагмы на пространственные и частотные характеристики модулированных лазерных пучков и условия возникновения резонансного самовоздействия в случае пучков с модуляцией частоты ранее не рассматривались.

Представленная работа посвящена изучению динамики эффектов резонансного самовоздействия и их влияния на поперечный профиль протяжённого лазерного пучка с модуляцией фазы и мгновенной частоты.

Математическая модель распространения протяжённого лазерного пучка с модуляцией частоты в двухуровневой нелинейно-оптической системе с насыщением поглощения и дисперсии состоит из трёх уравнений, которые необходимо решать совместно: волнового уравнения (1), описывающего пространственно-временную эволюцию распространяющегося лазерного пучка, и уравнений Блоха (2) и (3) (см., например, [4]), описывающих отклик среды:

$$2ik\left(\frac{\partial E}{\partial z} + \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)E = gP \quad (1)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\gamma D + i\Delta \bar{P} - \frac{i}{2}\Gamma DE, \quad (2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\Gamma P + i\Delta \bar{P} - \frac{i}{2}\Gamma DE, \quad (3)$$

где  $g$  – коэффициент поглощения,  $\gamma$ ,  $\Gamma$  – скорости релаксации заселённости и поляризации, соответственно,  $D(z, \rho, \varphi, t)$  – разность заселённостей, нормированная на её величину в отсутствие насыщения,  $E(z, \rho, \varphi, t)$ ,  $P(z, \rho, \varphi, t)$  – медленно меняющиеся амплитуды электрического поля и поляризации, соответственно,  $\Delta$  – отстройка несущей частоты от частоты атомного перехода. Продольная координата  $z$  измеряется в единицах дифракционной длины, поперечная координата  $r$  нормирована на характерный радиус пучка  $a$ . Уравнения (1)-(3) решались с использованием традиционного для исследований самовоздействия лазерного

излучения приближения медленно меняющихся амплитуд при начальных условиях, соответствующих задаче Коши:

$$\begin{aligned} E(z=0, \rho, \varphi, t) = E^0(\rho, \varphi, t); \quad E(z, \rho, \varphi, t=0) = 0; \\ D(z, \rho, \varphi, t=0) = 1; \quad P(z, \rho, \varphi, t=0) = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Для решения уравнений (1)-(3) нами была использована неявная разностная схема второго порядка, подробно описанная в [5]. В данной расчётной схеме поперечный профиль распространяющегося пучка представляется в виде набора мод Гаусса-Лагерра:

$$E(z, \vec{r}, t) = \sum_{m,n} C_n^m(z, t) \phi_{mn}(r, \varphi), \quad (5)$$

где  $C_{mn}$  – амплитуды мод,  $m$  – азимутальный (угловой) индекс,  $n$  – радиальный индекс;

$$C_n^m = N_{mn}^{-1} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty r dr E(z, \vec{r}, t) \phi_{mn}^*(r, \varphi), \quad (6)$$

где  $\vec{r} = (r, \varphi)$ ,  $r, \varphi$  – поперечные координаты,  $N_{mn} = n!/(n+m)!$ ..., набор мод Гаусса-Лагерра:

$$\phi_{mn}(r, \varphi) = L_n^{|m|}(\eta(z)r^2) (\eta r^2)^{|m|} \exp(-R(z)r^2/2 + im\varphi), \quad (7)$$

где  $L_{mn}$  – полиномы Лагерра,  $R(z) = \eta(z) + i\xi(z)$  – комплексный параметр пучка, где  $\eta$  определяет обратную ширину пучка,  $\xi$  – кривизну волнового фронта.

Координаты дискретной четырёхмерной решётки ( $z_k, \rho_i, \varphi_j, t_n$ ) представлены следующим образом:  $t_n = nh/c$ ,  $z_k = kh$  – координаты по времени и по продольной координате, соответственно,  $\rho_i$  –  $i$ -й радиальный узел, принятый равным нулю у моды Гаусса - Лагерра высшего порядка,  $i=0, \dots, L$ ,  $\varphi_j = 2\pi j/(2M+1)$  –  $j$ -й азимутальный узел,  $j=0, \dots, 2M$ . Каждая мода Гаусса - Лагерра определяется двумя числами: номером радиального узла  $l=0, \dots, L$ , соответствующим номеру моды Гаусса – Лагерра, и номером азимутального узла  $m=-M, \dots, M$ , определяющим порядок вихревого дефекта.

При численном моделировании было взято 30 мод Гаусса-Лагерра ( $L=30$ ), что является достаточным для описания динамики поперечного профиля распространяющегося лазерного пучка. Каждая последующая мода соответствует сдвигу относительно центра пучка на 0,2 единицы поперечной координаты,  $r$ , нормированной на характерный радиус пучка  $a$ . Было исследовано распространение пучков без дефектов, т.е.  $M=0$ .

Рассматривались пучки, симметричные относительно оси распространения с начальным гауссовым профилем. Частота пучка на входе в среду гармонически модулирована по времени,  $\omega = \omega_0 + \omega_1 \sin \Omega t$ , где  $\omega_0$  – несущая лазерная частота,  $\omega_1$  – амплитуда модуляции частоты,  $\Omega$  – частота модуляции. В этом случае комплексная амплитуда водного поля представляется в виде:

$$E(z, \rho, \varphi, t, \omega) = \dots \quad (8)$$

В данной работе исследуется динамика поперечного профиля интенсивности пучка на выходе из среды, которая выражается как квадрат модуля комплексной амплитуды поля  $E$ :  $I(z, \rho, \varphi, t, \omega) = |E(z, \rho, \varphi, t, \omega)|^2$ .

Исследовались различные ситуации в зависимости от значения начальной амплитуды поля, которые соответствуют: отсутствию насыщения ( $E_0=0,1$ ), среднему насыщению ( $E_0=5$ ), когда начинается проявление эффектов резонансного самовоздействия, и сильному насыщению ( $E_0=10$ ), когда эффекты резонансного самовоздействия весьма значительны.

Как показано в наших предыдущих работах [5,6], в отсутствие насыщения симметричные сдвиги лазерной частоты в обе стороны от резонанса вызывают одинаковые изменения линейного поглощения, что провоцирует возникновение амплитудной модуляции пучка.

Проведённые численные эксперименты показали, что в ходе распространения лазерного сигнала в среде модуляция амплитуды сохраняется в неизменном виде и более того, для всех мод профиля пучка характер модуляции остаётся одинаковым (рис.1).

При отстройке несущей частоты лазерного сигнала от резонанса (что соответствует центру линии поглощения) (рис.1б,в) на величину единицы амплитуды модуляции, соответствующей

одной полуширине линии, видно, что частота наведённой амплитудной модуляции уменьшается вдвое, что обусловлено однократным прохождением точки резонанса, соответствующей максимуму поглощения, а само значение интенсивности возрастает. Также заметна асимметрия периферийных мод, обусловленная фокусировкой и дефокусировкой (рис.1б,в).

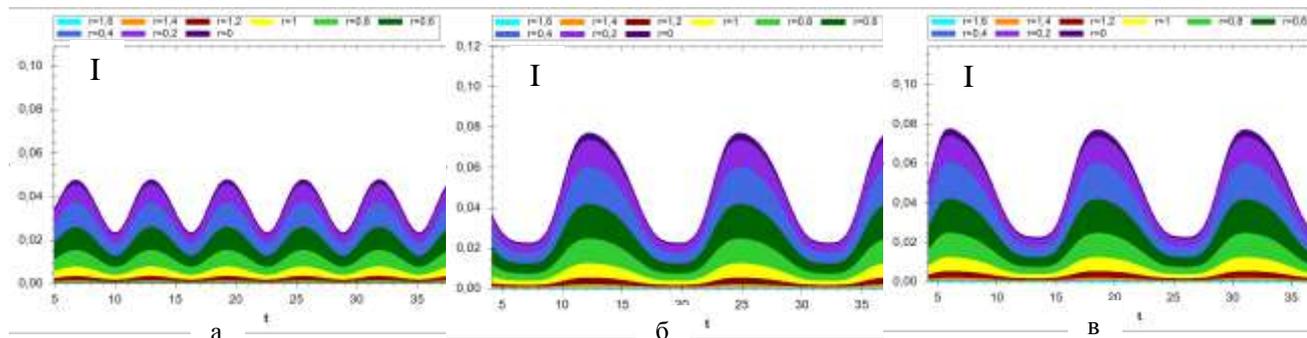


Рис. 1. Временные зависимости поперечного профиля интенсивности пучка (разными цветами обозначены значения интенсивности для мод Гаусса-Лагерра, соответствующих различным расстояниям от центра пучка). (а) точный резонанс несущей с частотой перехода, (б) отстройка частоты несущей в дефокусирующую сторону ( $\Delta=1$ ) и (в) в фокусирующую сторону ( $\Delta=-1$ ) от резонанса в случае отсутствия насыщения ( $E_0=0,1$ ) при  $z=3L_d$

В условиях, когда интенсивность распространяющегося пучка становится достаточной для выравнивания заселённостей уровней и создания насыщения поглощения и дисперсии, начинают проявляться эффекты резонансного самовоздействия (рис.2).

По мере распространения пучка вглубь среды влияние эффектов наведённой линзы постепенно возрастает, что выражается в усиливающейся разности максимумов полупериодов модуляции (рис.2г), так как наведенная линза является положительной при частоте выше атомного перехода и отрицательной при частоте ниже перехода. Таким образом, увеличение интенсивности из-за слабого поглощения на частоте ниже резонанса сглаживается дефокусировкой (рис.2б,д,з), в то время как на частоте выше резонанса самофокусировка дополнительно увеличивает значение интенсивности (рис.2в,е,и). Необходимо отметить, что по мере распространения пучка вглубь среды за счёт поглощения интенсивность поля падает, и степень насыщения уменьшается. Это приводит к тому, что в дальней зоне  $z=10L_d$ , где  $L_d$  - дифракционная длина пучка, поведение модулированного сигнала становится практически идентичным полю с малым значением амплитуды (рис.1).

Подобная зависимость наблюдается и для случая сильного насыщения ( $E_0=10$ ) (рис.3): сначала из-за сильного поля колебания интенсивности носят достаточно равномерный характер (рис.3а,б,в) – в этом случае благодаря интенсивному воздействию заселённости уровней практически выравниваются (рис.4б), а затем из-за постепенной релаксации верхнего уровня разность заселённостей увеличивается и в средней зоне начинает проявляться влияние резонансного самовоздействия (рис.3г,д,е), постепенно усиливающееся по мере распространения пучка (рис.3ж,з,и).

Из сравнения рис.2 и рис.3 видно, что одни и те же эффекты проявляются и в случае большой ( $E_0=10$ ), и в случае средней ( $E_0=5$ ) амплитуды поля, различие заключается лишь в том, что для среднего насыщения подобное поведение характерно для средней длины распространения – порядка 6 дифракционных длин пучка, а при сильном насыщении эти же эффекты наблюдаются в дальней зоне – около 10 дифракционных длин пучка. При этом необходимо отметить, что в случае рассмотрения поведения периферийных мод пучка наблюдается аналогичное поведение, но в более сглаженной форме. Основная причина подобного поведения заключается в том, что под действием интенсивного лазерного излучения частицы среды перебрасываются на более высокий энергетический уровень, способствуя насыщению, а затем за счёт постепенной релаксации и поглощения распространяющегося пучка заселённость нижнего уровня постепенно возрастает и система возвращается к прежнему невозбуждённому состоянию.

Таким образом, можно сказать, что эффекты резонансного самовоздействия проявляются в достаточно узком диапазоне интенсивности пучка – при высокой интенсивности, когда разность заселённостей близка к нулю (рис.4б), модуляционные колебания остаются равномерными, но частота колебаний уменьшается вдвое по сравнению с невозмущённой средой, а влияние эффектов резонансного самовоздействия наиболее интенсивно проявляется в случае, когда заселённость верхнего уровня примерно в 2 раза ниже заселённости нижнего уровня (рис.4в,е), что соответствует амплитуде поля  $E_0 \approx 3$  и среднему уровню насыщения.

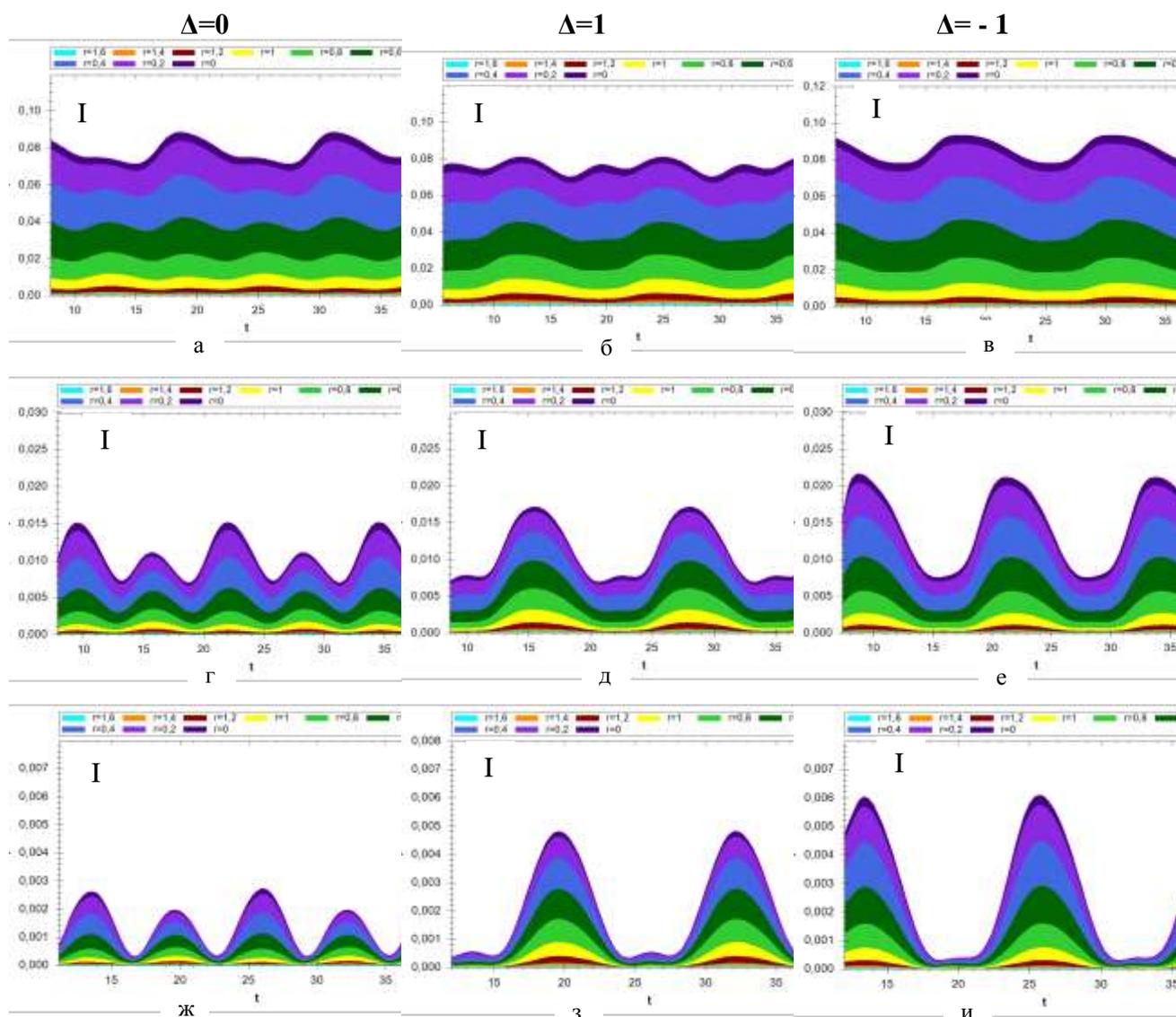


Рис. 2. Эволюция поперечного профиля интенсивности пучка (разными цветами обозначены значения интенсивности для мод Гаусса-Лагерра) при среднем насыщении ( $E_0=5$ ) в случае точного резонанса несущей с частотой перехода (а,г,ж), отстройки частоты несущей в дефокусирующую сторону ( $\Delta=1$ ) (б,д,з) и отстройки в фокусирующую сторону ( $\Delta=-1$ ) от резонанса (в,е,и). Расстояние, пройденное пучком:  $z=3L_d$  (а,б,в) (ближняя зона),  $z=6L_d$  (г,д,е) (средняя зона),  $z=10L_d$  (ж,з,и) (дальняя зона)

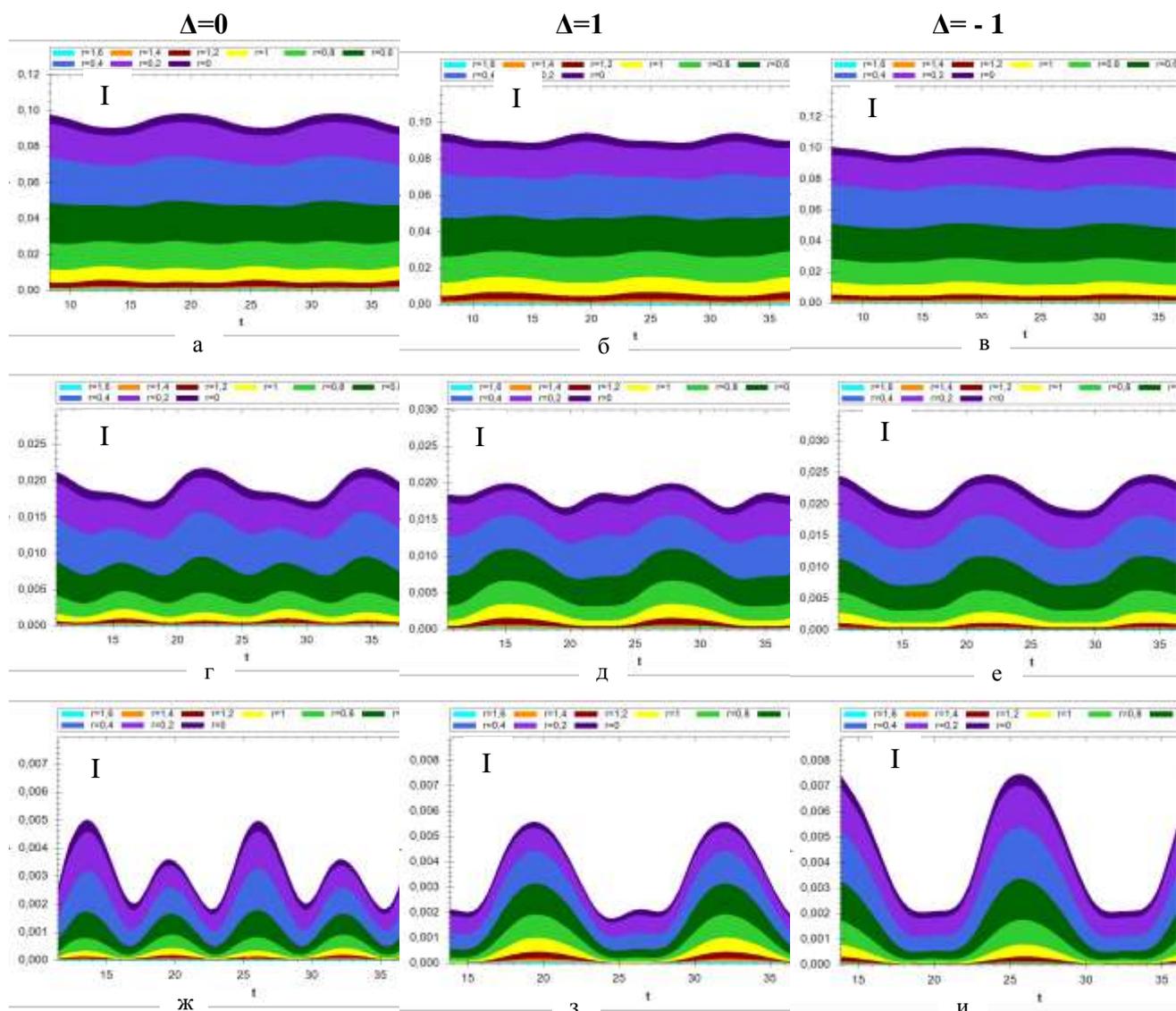


Рис. 3. Эволюция поперечного профиля интенсивности пучка (разными цветами обозначены значения интенсивности для мод Гаусса-Лагерра) при сильном насыщении ( $E_0=10$ ) в случае точного резонанса несущей с частотой перехода (а,г,ж), отстройки частоты несущей в дефокусирующую сторону ( $\Delta=1$ ) (б,д,з) и отстройки в фокусирующую сторону ( $\Delta= -1$ ) от резонанса (в,е,и). Расстояние, пройденное пучком:  $z=3L_d$  (а,б,в) (ближняя зона),  $z=6L_d$  (г,д,е) (средняя зона),  $z=10L_d$  (ж,з,и) (дальняя зона)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.Б. Альтшулер Нелинейные линзы и их применение - М: Наука, 1986.
2. M.L. Dowell // Physics Review Application. 1996. Vol.53. № 3. P. 1775–1781.
3. Z. Dutton, M. Bashkansky, M. Steiner, et al. // Optics Express. 2006. Vol. 14. № 12. P.4978-4991.
4. И.Р. Шен Принципы нелинейной оптики –М.: Наука. 1989. –560с.
5. И.Л. Пластун, А.Г. Мисюрин // Компьютерная оптика. 2012. Т.36. №3. С.316-326.
6. I.L. Plastun, A.G.Misurin // Proc. SPIE. 2013. Vol.8699. P. 869915.

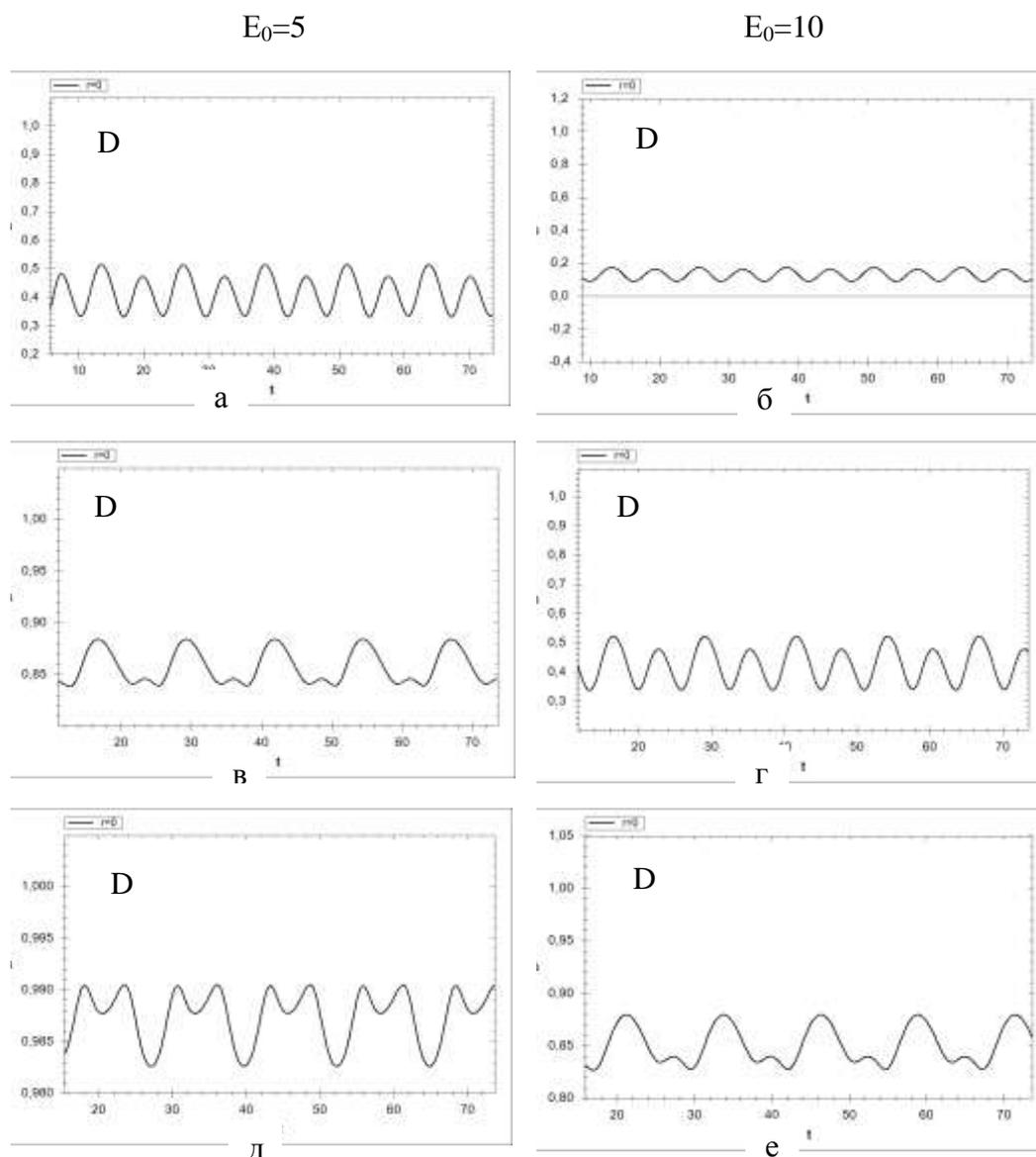


Рис.4. Разность заселённостей уровней D в зависимости от времени для случая среднего ( $E_0=5$ ) (а,в,д) и сильного ( $E_0=10$ ) (б,г,е) насыщения. Расстояние, пройденное пучком:  $z=3L_d$  (а,б) (ближняя зона),  $z=6L_d$  (в,г) (средняя зона),  $z=10L_d$  (д,е) (дальняя зона)

## ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОЗРАЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПРИ ЭВОЛЮЦИИ КВАЗИРЕЗОНАНСНОГО АДИАБАТОНА

*О. М. Паришков, Е.Р. Говоренко*

*Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия*

Приводятся результаты численного моделирования влияния отстроек резонанса на эволюцию адиабатов электромагнитно индуцированной прозрачности в  $\square$ -схеме вырожденных квантовых переходов  $J=0 \rightarrow J=1 \rightarrow J=2$  с доплеровским уширением спектральных линий. В случае линейных поляризаций полей показано, что увеличение отстройки резонанса пробного поля (при строгом резонансе для контролирующего излучения) приводит на некоторых этапах к трансформации явления электромагнитно индуцированной прозрачности в явление электромагнитно индуцированного поглощения. При вариации отстройки резонанса контролирующего поля (при строгом резонансе для пробного излучения) прозрачность среды для пробного излучения монотонно уменьшается с ростом этой отстройки ввиду увеличения роли процесса однофотонного поглощения.

## 1. Введение

Электромагнитно индуцированная (ЭМИ) прозрачность [1] является одним из важнейших квантовых интерференционных эффектов лазерной физики. Интенсивное изучение ЭМИ прозрачности привело к значительному прогрессу в областях оптических систем квантовой памяти [2] и квантовых коммуникаций [2-4], теории квантовой информации [1, 2, 5], систем точных магнитных измерений [6] и хронометрии [7]. Кроме того явление ЭМИ прозрачности эффективно используется для создания больших оптических нелинейностей [5, 8]. К настоящему времени круг сред, в которых наблюдается ЭМИ прозрачность, включает помимо атомарных и молекулярных систем, твердые тела с редкоземельными примесями [9], полупроводниковые материалы с квантовыми ямами [10], сверхпроводящие структуры [11], метаматериалы [12]. Другим важным и широко изучаемым квантовым интерференционным эффектом является ЭМИ поглощение [13, 14], противоположное по своей сущности явлению ЭМИ прозрачности.

Адиабатон – это импульсная структура, связанная с ЭМИ прозрачностью. Он может возникнуть в резонансной среде, если её облучаемая поверхность находится под воздействием контролирующего лазерного излучения постоянной интенсивности всё время, пока эту поверхность пересекает сравнительно короткий импульс пробного поля. Первоначально аналитическая теория адиабатона была представлена в работах [15-17], а затем уточнена в работах [18, 19]. Уровни квантовых переходов в теории этих работ предполагались невырожденными, а частоты пробного и контролирующего полей считались равными частотам соответствующих резонансных переходов. Возможность неоднородного уширения спектральных линий во внимание не принималась.

В данной работе приводятся результаты численного исследования влияний на свойства адиабатонов отстроек резонанса пробного и контролирующих излучений. Наши исходные предпосылки не используют характерное для работ [15-19] приближение адиабатического следования [20,21], но параметры расчётов выбирались так, чтобы данное приближение являлось в принципе допустимым. Учитывалось неоднородное уширение линий квантовых переходов. Расчёты проводились для  $\Lambda$ -схемы квантовых переходов изотопа  $^{208}\text{Pb}$ , в парах которого наблюдалось ЭМИ прозрачность [22].

## 2. Постановка задачи

Рассмотрим  $\Lambda$ -схему из невырожденного ( $J=0$ ) нижнего, пятикратно вырожденного ( $J=2$ ) среднего и трёхкратно вырожденного ( $J=1$ ) верхнего уровней, образуемую уровнями  $6p^2\ ^3P_0$ ,  $6p^2\ ^3P_2$ ,  $6p7s\ ^3P_1^0$  изотопа  $^{208}\text{Pb}$ . Пусть  $\phi_k$  ( $k=1, 2 \dots 9$ ) – ортонормированный набор общих собственных функций операторов Гамильтона, момента импульса и его проекции на ось  $z$  для изолированного атома, относящихся к нижнему ( $k=1$ ,  $M=0$ ), верхнему ( $k=2,3,4$ ,  $M=1,0,1$  соответственно) и среднему ( $k=5,6, \dots 9$ ,  $M=-2,-1,0,1,2$  соответственно) уровням. Пусть  $D_1$  и  $D_2$  – приведённые электродипольные моменты переходов  $J=0 \rightarrow J=1$  и  $J=2 \rightarrow J=1$  соответственно, а  $\omega_{10}$  и  $\omega_{21}$  – частоты этих переходов для покоящегося атома. Положим также  $T_1 = 1/\Delta_1$ , где  $\Delta_1$  – полуширина (по уровню  $e^{-1}$  высоты) плотности распределения частот  $\omega'_{10}$  квантовых переходов  $J=0 \rightarrow J=1$  ввиду эффекта Доплера.

Электрическое поле двух лазерных импульсов, распространяющихся вдоль оси  $z$ , имеющих несущие частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (пробный и контролирующий импульс соответственно;  $\omega_1 > \omega_2$ ), представим в виде

$$E = \text{Re} \sum_{l=1}^2 \mu_l (e_+ f_l + e_- g_l) \exp[i(\omega_l t - k_l z)], \quad (1)$$

где  $\mu_l = \hbar\sqrt{2l+1}/(|D_l|T_l)$ ,  $\mathbf{e}_+ = \mathbf{e}_-^* = (\mathbf{i} + \mathbf{j})/2$ ,  $\mathbf{i}, \mathbf{j}$  – орт-векторы осей  $x$  и  $y$ ,  $f_l, g_l$  – комплексные амплитуды правой и левой круговых компонент пробного ( $l=1$ ) и контролирующего ( $l=2$ ) полей, являющиеся функциями от  $z$  и  $t$ ,  $k_l = \omega_l/c$ . Изучая случай квазирезонанса, мы предполагаем, что различие между частотами  $\omega_{10}$  и  $\omega_1$ , а также между частотами  $\omega_{21}$  и  $\omega_2$  значительно меньше самих этих частот. Величины  $\varepsilon_{10}$  и  $\varepsilon_{20}$ , именуемые далее отстройками резонанса пробного и контролирующего полей соответственно, определяемые формулами

$$\varepsilon_{10} = (\omega_{10} - \omega_1)/\Delta_1, \quad \varepsilon_{20} = (\omega_{21} - \omega_2)/\Delta_1, \quad (2)$$

служат безразмерными параметрами, определяющими меру этого различия.

Волновую функцию атома представим в виде

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

где  $\xi_l = \omega_l t - k_l z$ ,  $l = 1, 2$ . Введём величины  $c_i$  по следующим формулам:

$$c_1 = p_1^* \bar{c}_1, \quad c_2 = \bar{c}_2, \quad c_4 = \bar{c}_4, \quad c_5 = p_2 \bar{c}_5, \quad c_7 = 1/\sqrt{6} p_2 \bar{c}_7, \quad c_9 = p_2 \bar{c}_9,$$

где  $p_l = 2D_l/|D_l|$ ,  $l = 1, 2$ . Определим нормированные независимые переменные  $s$  и  $w$

$$s = z/z_0, \quad w = t - z/c / T_1, \quad z_0 = 3\hbar c / 2\pi N |D_1|^2 T_1 \omega_1, \quad (3)$$

где  $N$  – концентрация атомов. Используя уравнения Максвелла и Шредингера получим в приближении медленных амплитуд следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_2^* \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})^2] d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial f_2}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_4^* c_9 + c_2^* c_7) \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})^2] d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial g_1}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_4^* \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})^2] d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial g_2}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_2^* c_5 + c_4^* c_7) \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})^2] d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial c_1}{\partial w} &= -i(f_1 c_2 - g_1 c_4), \quad \frac{\partial c_2}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_2 = -\frac{i}{4}(f_1^* c_1 + g_2^* c_5 - f_2^* c_7) - \gamma c_2, \\ \frac{\partial c_4}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_4 &= \frac{i}{4}(g_1^* c_1 - g_2^* c_7 + f_2^* c_9) - \gamma c_4, \quad \frac{\partial c_5}{\partial w} + i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_5 = -ig_2 c_2, \\ \frac{\partial c_7}{\partial w} + i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_7 &= \frac{i}{6}(f_2 c_2 - g_2 c_4), \quad \frac{\partial c_9}{\partial w} + i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_9 = -if_2 c_4, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\varepsilon_1 = (\omega'_{10} - \omega_1)/\Delta_1, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{20} + \frac{\omega_{21}}{\omega_{10}} \varepsilon_1 - \varepsilon_{10}, \quad \xi = 0.75 \frac{\omega_{21}}{\omega_{10}} |D_1/D_2|^2. \quad (5)$$

В согласии с правилами отбора  $\Delta M = \pm 1$  для переходов под действием круговых компонент поля (1) амплитуды  $\bar{c}_3, \bar{c}_6$  и  $\bar{c}_8$  не входят в систему (4). Учёт доплеровского уширения линий квантовых переходов с помощью усреднения наведённых полей дипольных моментов отдельных атомов по параметру  $\varepsilon_1$ , однозначно связанному со скоростью теплового движения каждого атома вдоль оси  $z$ , привёл к появлению интегралов в первых четырех уравнениях системы (4) и

специфической связи между величинами  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . (Здесь  $\varepsilon_2 = (\omega'_{21} - \omega_2)/\Delta_1$ , где  $\omega'_{21}$  – частота квантового перехода  $J=2 \rightarrow J=1$  движущегося атома) В уравнения для  $c_2$  и  $c_4$  феноменологически введены слагаемые  $-\gamma c_2$  и  $-\gamma c_4$  для учёта спонтанного распада состояний верхнего уровня рассматриваемой  $\Lambda$ -схемы. Здесь  $\gamma = T_1 / (2\tau)$ , где  $\tau$  – радиационное время жизни уровня  $6p7s^3P_1^0$ . Для выбранных переходов  $^{208}\text{Pb}$  согласно [23]  $\beta = 0.7$ ,  $\xi = 2.11$  и (при  $T = 900 - 1000\text{K}$ )  $\gamma = 1.5 \cdot 10^{-2}$ .

Ниже используются параметры  $a_l$ ,  $\alpha_l$ ,  $\gamma_l$  эллипса поляризации пробного ( $l=1$ ) и контролирующего ( $l=2$ ) излучения. Здесь  $a_l$  – большая полуось эллипса, измеренная в единицах  $\mu_l$ ,  $\alpha_l$  – угол её наклона к оси  $x$ ,  $\gamma_l$  – параметр сжатия ( $a_l \geq 0$ ,  $0 \leq \alpha_l < \pi$ ,  $-1 \leq \gamma_l \leq +1$  [24]). Величина  $|\gamma_l|$  определяет отношение малой оси эллипса к его большой оси. Условие  $0 < \gamma_l < +1$  ( $-1 < \gamma_l < 0$ ) означает правую (левую) эллиптическую поляризацию,  $\gamma_l = 0$  соответствует линейной поляризации.

Начальные условия для системы (4) соответствуют нахождению всех атомов на нижнем энергетическом уровне в начальный момент времени  $w=0$ . Граничные условия, описывающие пробное излучение на входе  $s=0$  в резонансную среду, выбирались в виде

$$\alpha_1 = 0.5, \quad a_1 = 0.22 \operatorname{sech} \left[ w - 170 / 38 \right], \quad \gamma_1 = 0, \quad (6)$$

а входное поле контролирующего излучения задавалось соотношениями

$$\alpha_2 = 0.5, \quad a_2 = 3.5 \operatorname{th} \left[ w - 30 / 10 \right] + 1, \quad \gamma_2 = 0. \quad (7)$$

Формулы (6) и (7) описывают ситуацию, когда пробное и контролирующее излучения линейно поляризованы в одинаковом направлении.

Равенства (6) описывают входной колоколообразный импульс пробного излучения, длительность которого по уровню 0.5 пикового значения составляет около 70 единиц в шкале времени  $w$ . Этот импульс линейно поляризован под углом около  $30^\circ$  к оси  $x$ . Равенства (7) описывают поле контролирующего излучения, налагаемого на входную поверхность резонансной среды таким образом, что его интенсивность остается постоянной пока эту поверхность пересекает пробный импульс. Напряжённость поля плоской вершины входного контролирующего импульса, заданного формулой (7), выбрана так, что эта напряжённость примерно в 20 раз превосходит пиковую напряжённость поля входного пробного импульса (6). Для представления результатов расчётов используются интенсивности  $I_l$ ,  $l=1,2$  – плотности потока энергии пробного ( $l=1$ ) и контролирующего ( $l=2$ ) полей, измеряемые в единицах  $c\mu_l^2 / (8\pi)$ . Пропускание  $Tr$ , характеризует прозрачность среды для пробного излучения и определяется формулой  $Tr = W_1(s) / W_1(0)$ , где  $W_1(0)$  и  $W_1(s)$  – энергии (в расчёте на единицу площади поперечного сечения) пробного импульса на входе в резонансную среду и на расстоянии  $s$  внутри среды соответственно.

### 3. Результаты расчётов

а). Рассмотрим случай, когда варьируемым параметром является  $\varepsilon_{10}$  – отстройка резонанса пробного поля, тогда как отстройка резонанса сигнального излучения отсутствует ( $\varepsilon_{20} = 0$ ).

На рис.1 сплошными кривыми представлены зависимости от  $w$  интенсивностей пробного импульса при нескольких фиксированных значениях расстояния  $s$  для трёх значений отстройки  $\varepsilon_{10}$ :  $\varepsilon_{10} = 0$ ,  $\varepsilon_{10} = 1.2$  и  $\varepsilon_{10} = 7$ . Согласно рис.1 прозрачность среды для пробного излучения наибольшая в случае строго резонанса пробного поля ( $\varepsilon_{10} = 0$ , кривая 1 на рис.1, б-з), что хорошо согласуется с общими положениями теории ЭМИ прозрачности [1]. С ростом  $\varepsilon_{10}$  поглощение

пробного импульса сначала увеличивается, а затем уменьшается, как показывает сравнение кривых 2 ( $\varepsilon_{10} = 1.2$ ) и 3 ( $\varepsilon_{10} = 7$ ) на рис.1, б-г.

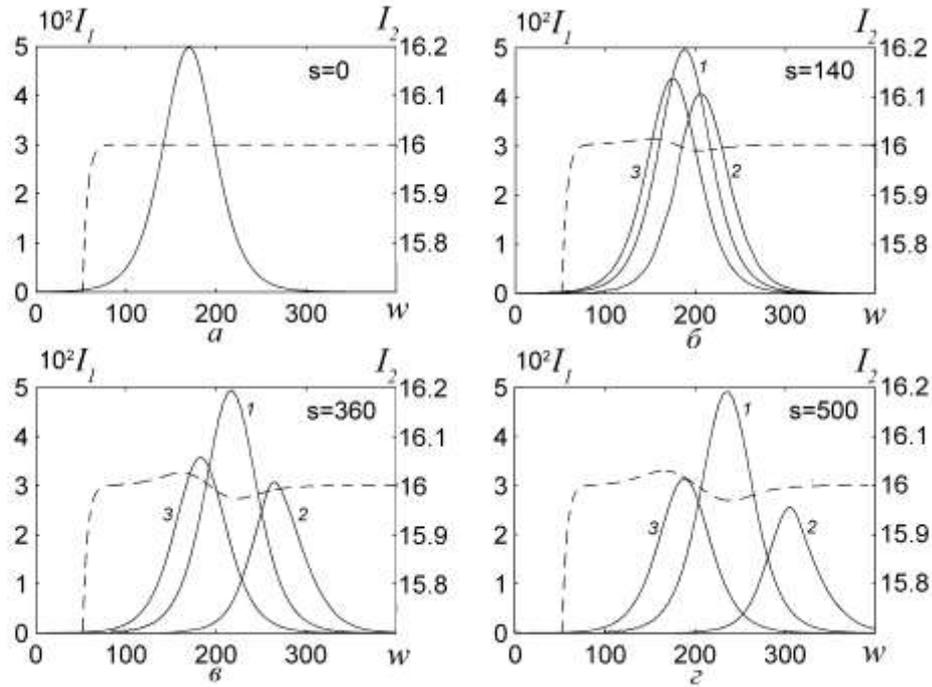


Рис.1. Эволюция интенсивности  $I_1$  пробной компоненты адiabатона при  $s = 0$  (а),  $s = 140$  (б),  $s = 360$  (в) и  $s = 500$  (г) для  $\varepsilon_{10} = 0$ ,  $\varepsilon_{10} = 1.2$  и  $\varepsilon_{10} = 7$  (кривые 1, 2 и 3 соответственно) и интенсивности  $I_2$  контролирующего поля при  $\varepsilon_{10} = 0$  (пунктир)

На рис.2 кривые 1, 2 и 3 представляют зависимость пропускания  $Tr$  пробного излучения от  $\varepsilon_{10}$  ( $\varepsilon_{10} \geq 0$ ) для трёх значений расстояния  $s$ :  $s = 10$ ,  $s = 100$  и  $s = 500$  соответственно в присутствии контролирующего излучения. Кривые  $1\square$ ,  $2\square$  и  $3\square$  описывают пропускание (для тех же расстояний) в случае отсутствия контролирующего поля. Для получения этих кривых в формулах (7) полагалось, что  $a_2 = 0$  для всех значений  $w$ . Отметим, что величина  $Tr$  представляет собой чётную функцию аргумента  $\varepsilon_{10}$ . Согласно рис.3 для всех расстояний  $s$  пропускание  $Tr$  максимально и практически полное ( $Tr \square 1$ ) при  $\varepsilon_{10} = 0$ , т.е. при выполнении условий точного резонанса для обоих взаимодействующих излучений. С увеличением  $|\varepsilon_{10}|$  пропускание уменьшается практически до нуля, и вблизи точки  $\varepsilon_{10} = 0$  кривые пропускания имеют колоколообразный вид (кривые 1, 2, 3 в области  $\varepsilon_{10} < 2$  на рис. 2). Ширина полосы пропускания, измеряемая по уровню половины максимального значения этих кривых, уменьшается с ростом расстояния  $s$ , составляя  $4.4\Delta_1$ ,  $3.2\Delta_1$  и  $2.4\Delta_1$  для  $s = 10$ ,  $s = 100$  и  $s = 500$  соответственно. Другими словами, ширина полосы пропускания составляет примерно одну – две ширины доплеровского контура перехода  $J=0 \rightarrow J=1$ , резонансного пробному полю. При достаточно больших значениях  $\varepsilon_{10}$  ( $\varepsilon_{10} > 3 \div 4$ ) пропускание, как следует из вида кривых 1, 2, 3, монотонно увеличивается. На кривых зависимости  $Tr$  от  $\varepsilon_{10}$  образуются провалы шириной в несколько значений величины  $\Delta_1$ .

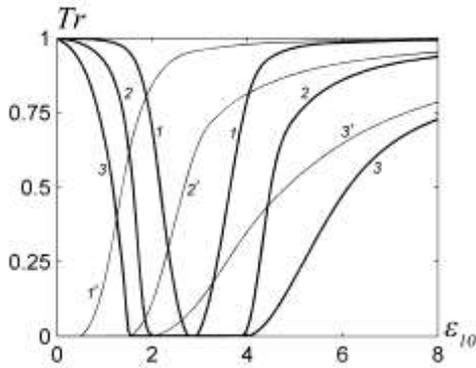


Рис.2. Зависимость пропускания  $Tr$  пробного импульса адиабатона от  $\varepsilon_{10}$  при  $s = 10$ ,  $s = 100$  и  $s = 500$  в присутствии контролирующего поля (кривые 1, 2 и 3 соответственно) и в его отсутствие (кривые 1', 2' и 3' соответственно)

Сравнение кривых  $i$  и  $i'$  ( $i = 1, 2, 3$ ) на рис.2 показывает, что в той области, где при наличии контролирующего поля поглощение пробного излучения практически полное, в отсутствие контролирующего поля имеется заметное пропускание пробного импульса. Более того, и за пределами областей поглощения со стороны больших значений  $\varepsilon_{10}$  (область  $\varepsilon_{10} > 3 \div 4$  на рис.2) пропускание пробного импульса в присутствии контролирующего излучения остаётся меньшим, чем без него. Эти обстоятельства можно интерпретировать как факт перехода от ЭМИ прозрачности к ЭМИ поглощению при увеличении модуля отстройки  $\varepsilon_{10}$ .

Ширины центрального пика пропускания, в которой главную роль в эволюции адиабатона играет ЭМИ прозрачность, и области отстроек резонанса, в которой превалирует ЭМИ поглощение, больше доплеровской ширины контура неоднородного уширения перехода  $J=0 \rightarrow J=1$ . Это обстоятельство объясняется (см. например, [5]) выбором для нашего расчёта столь большой напряжённости контролирующего поля, что частота Раби каждой его круговой компоненты примерно в 5 раза превосходит величину  $\Delta_1$ . Отметим, что при достаточно малых частотах Раби контролирующего поля ЭМИ прозрачность и ЭМИ поглощение проявляется в виде резонансов, значительно более узких, чем доплеровские, или даже однородные, контуры спектральных линий [1, 13, 14].

На рис.3 представлена зависимость от  $\varepsilon_{10}$  величины  $c/c_1$ , где  $c$  – скорость света в вакууме, а  $c_1$  – средняя скорость пробного импульса в среде для заданного расстояния  $s$ , определяемая как скорость перемещения точки с максимальным значением интенсивности. Величина  $c/c_1$  существенно зависит от концентрации  $N$  паров активной среды. При построении рис.3 полагалось, что  $N = 3.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует насыщенным парам свинца при  $T=950 \text{ К}$ . Величина  $c/c_1$  определялась для двух расстояний:  $s = 30$  и  $s = 100$  (кривые 1 и 2 на рис.3 соответственно). При значениях  $\varepsilon_{10}$ , лежащих в области примерно от 2 до 4, пробное излучение на таких расстояниях полностью поглощается. Поэтому в этой области графики величин  $c/c_1$  не показаны.

Несовпадение кривых 1 и 2 указывает на то, что мгновенная скорость импульса не является постоянной. При  $\varepsilon_{10} = 0$  (строгий резонанс)  $c/c_1 \cong 19$  для обоих расстояний, а вблизи точек  $\varepsilon_{10} = 2$  и  $\varepsilon_{10} = 4$  значение  $c/c_1$  примерно в 13 раз больше. При больших отстройках  $\varepsilon_{10}$  ( $\varepsilon_{10} > 4$  на рис.3) величина  $c/c_1$  монотонно уменьшается, достигая значения около 4 при  $\varepsilon_{10} = 8$ . Таким образом, скорость пробного импульса адиабатона существенно зависит от величины отстройки  $\varepsilon_{10}$ .

Анализ комплексных амплитуд  $f_1$  и  $g_1$  правой и левой круговых компонент пробного поля показал, что их фазы не зависят от переменной  $w$ . Это означает, что мгновенная частота пробного импульса остаётся постоянной при его распространении и равной своему значению  $\omega_1$ .

на входе в резонансную среду. Однако фазы этих амплитуд линейно зависят от переменной  $s$ . Так для случая  $\varepsilon_{10} = 0.5$  на расстоянии  $s = 45$  фазы комплексных амплитуд увеличиваются на величину  $\pi$ .

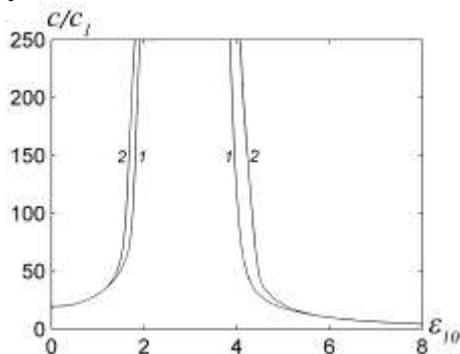


Рис. 3. Зависимость величины  $c/c_1$  для расстояния  $s = 30$  и  $s = 100$  (кривая 1 и 2 соответственно)

Пунктирными кривыми на рис. 4 представлены зависимости от  $\omega$  интенсивностей контролирующего поля для нескольких расстояний  $s$  в случае  $\varepsilon_{10} = 0$ . (Масштаб представления этих кривых в 10 раз более мелок, чем масштаб представления графиков интенсивностей пробного поля) Вид данных линий свидетельствует о возникновении на плоской вершине контролирующего импульса характерного «горба», распространяющегося со скоростью света в вакууме, и «впадины», находящейся в области пробного импульса. Подобная структура контролирующего поля характерна для адиабатов ЭМИ прозрачности [15-18], и она имеет место и в случае других отстроек резонанса  $\varepsilon_{10}$ , рассмотренных в наших расчётах.

**б).** Теперь рассмотрим случай, когда варьируется отстройка резонанса  $\varepsilon_{20}$  контролирующего поля, тогда как отстройка резонанса пробного излучения отсутствует ( $\varepsilon_{10} = 0$ ). На рис.4 представлены зависимости от  $\omega$  интенсивностей пробного импульса при нескольких фиксированных значениях расстояния  $s$  для трёх значений отстройки  $\varepsilon_{20}$ :  $\varepsilon_{20} = 0$ ,  $\varepsilon_{20} = 1.5$  и  $\varepsilon_{20} = 2.5$ .

На рис.5 представлена зависимость от  $\varepsilon_{20}$  ( $\varepsilon_{20} \geq 0$ ) пропускания  $Tr$  пробного излучения для трёх значений расстояния  $s$ :  $s = 10$ ,  $s = 100$  и  $s = 500$ . (Величина  $Tr$  является чётной функцией отстройки  $\varepsilon_{20}$ ) Согласно виду кривых на рис.4 и рис.5 увеличение  $|\varepsilon_{20}|$  приводит к монотонному уменьшению пропускания пробного импульса. Данное обстоятельство связано с уменьшением эффективности явления ЭМИ прозрачности при увеличении отстройки резонанса контролирующего поля [5]. Скорость распространения пробного импульса при этом монотонно уменьшается. При тех же значениях параметров резонансной среды, которые использовались для оценки отношения  $c/c_1$  в предыдущем пункте, получаем, что при  $\varepsilon_{20} = 2.5$  (кривая 3 на рис.5) скорость пробного импульса в 3 раза меньше, чем при  $\varepsilon_{20} = 0$  (кривая 1 на рис.5).

Вид кривых, описывающих зависимость от  $\omega$  интенсивности  $I_2$  контролирующего поля для фиксированных значений расстояния  $s$  подобен виду соответствующих кривых расчётов пункта **а)**, и поэтому здесь не приводится.

**в).** Были проведены расчёты, в которых интенсивности взаимодействующих волн на входе в резонансную среду варьировались независимо, примерно в 2 раза, в большую и меньшую стороны относительно их значений в расчётах пунктов **а)**, **в)**. Исследовалась также ситуация, в которых длительность входного пробного импульса вдвое отличается от используемой в этих расчётах. В этих расчётах также обнаружены проявления описанных выше качественных особенностей эволюции адиабатов.

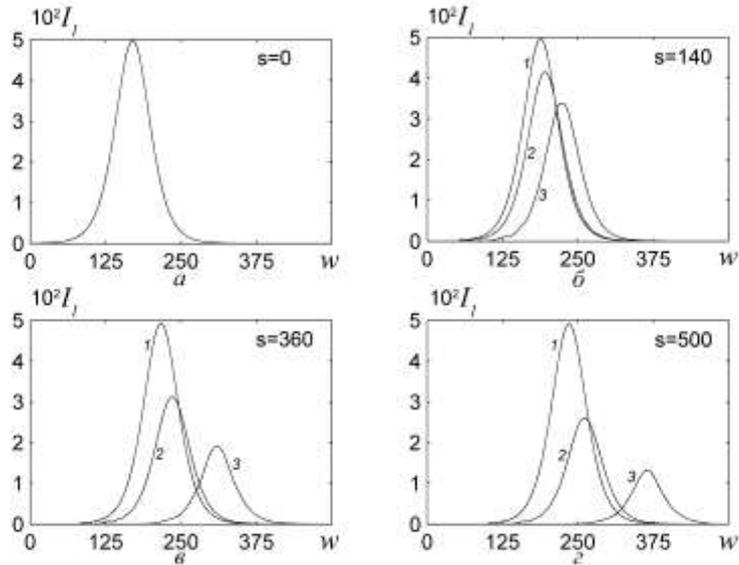


Рис.4. Эволюция интенсивности  $I_1$  пробного импульса адиабата при  $s = 0$  (а),  $s = 140$  (б),  $s = 360$  (в) и  $s = 500$  (г) для  $\varepsilon_{20} = 0$ ,  $\varepsilon_{20} = 1.5$  и  $\varepsilon_{10} = 2.5$  (кривые 1, 2 и 3 соответственно)

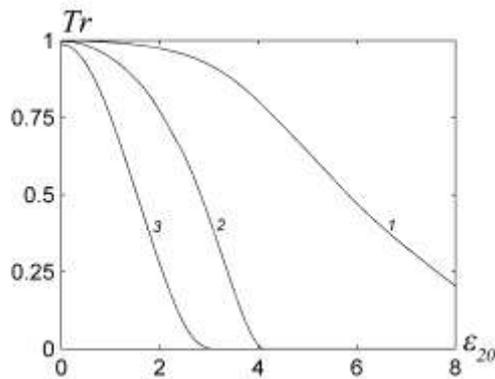


Рис.5. Зависимость пропускания  $Tr$  пробного импульса адиабата от  $\varepsilon_{20}$  при  $s = 10$ ,  $s = 100$  и  $s = 500$  (кривые 1, 2 и 3 соответственно)

### Размерные оценки

Концентрация  $N$  паров изотопа  $^{208}\text{Pb}$  является важным параметром для сопоставления представленных теоретических выводов с возможностью их экспериментальной проверки. Другим существенным параметром теории служит «время» неоднородного уширения  $T_1$ . Эти величины входят в условия нормировки (3). Для насыщенных паров  $N$  и  $T_1$  связаны между собой через абсолютную температуру  $T$ .

В случае  $T = 950\text{ К}$  для насыщенных паров  $^{208}\text{Pb}$  согласно [25]  $N = 3.4 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , тогда как  $T_1 = 1.63 \times 10^{-10} \text{ с}$ . Используя данные [23] по силам осцилляторов квантовых переходов находим тогда  $z_0 = 0.03 \text{ см}$ . Отметим, что на таком расстоянии энергия  $W_1$  пробного импульса убывает примерно в 20 раз при отсутствии контролирующего поля. Длительность входного пробного импульса ( $s = 0$ ) составляет примерно 16 нс (по уровню половины высоты графика функции  $a_1$ ).

Интенсивности пробного и контролирующего полей ( $\bar{I}_1$  и  $\bar{I}_2$  соответственно) в диапазоне абсолютных температур 900 – 1000 К можно оценить в кВт/см<sup>2</sup> по формуле  $\bar{I}_l = 1.3I_l$ ,  $l = 1, 2$ . Так пиковая интенсивность входного пробного импульса в представленных выше расчётах составляет

примерно  $65 \text{ Вт/см}^2$ , а интенсивность плоской вершины входного импульса контролирующего поля равно примерно  $20 \text{ кВт/см}^2$ .

#### Заключение

В статье представлены результаты расчётов, моделирующих влияние на эволюцию адиабатов отстроек частот пробного и контролирующего полей от центральных частот соответствующих неоднородно уширенных квантовых переходов. Предполагалось, что контролирующее излучение имеет столь значительную интенсивность, что частоты Раби его круговых компонент превосходят ширину доплеровской линии квантового перехода, резонансного пробному полю. Импульс входного пробного излучения полагался слабым, так что его частота Раби была примерно в 10 раз меньше указанной ширины. Изучался случай линейных коллинеарных поляризации взаимодействующих полей и случай.

В этом случае при условии точного резонанса для контролирующего поля выявлена немонотонная зависимость прозрачности среды для пробного излучения адиабатона от отстройки его частоты от центральной частоты соответствующего квантового перехода. Если среда достаточно протяжённая, то в области частот пробного излучения образуются полоса пропускания, центрированная на нулевой отстройке от резонанса, и примыкающие к ней полосы поглощения. Наличие полосы пропускания объясняется явлением ЭМИ прозрачности. В области полос поглощения затухание пробного импульса при распространении превосходит затухание, которое должен был бы испытать такой же импульс при отсутствии контролирующего излучения. Это означает, что при достаточно больших отстройках пробного излучения от резонанса явление ЭМИ прозрачности сменяется эффектом ЭМИ поглощения. При ещё больших отстройках влияние обоих эффектов на процесс эволюции пробного импульса постепенно исчезает, и пропускание монотонно возрастает, стремясь к пропусканию нерезонансного излучения. Спектральные ширины окна прозрачности и окон поглощения пробного излучения имеют тот же порядок величины, что и спектральная ширина доплеровского контура перехода, резонансного пробному импульсу. Это объясняется выбором при проведении расчётов большого значения частоты Раби контролирующего поля.

Скорость распространения пробного импульса при строгом резонансе меньше скорости света в вакууме (в нашем случае примерно на порядок). При увеличении отстройки от резонанса в пределах окна прозрачности она уменьшается ещё на порядок. При отстройках, больших тех, что соответствуют окнам поглощения, скорость пробного излучения стремится к скорости света в вакууме.

В случае точного резонанса для пробного поля возрастание отстройки резонанса контролирующего поля приводит к монотонному уменьшению пропускания для пробного импульса. Скорость пробного импульса при этом уменьшается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.E. Harris // *Phys. Today*. 1997. Vol.50. P. 36.
2. M.D. Lukin // *Rev. Mod. Phys.* 2003. Vol. 75. P. 457.
3. L.-M. Duan, M.D. Lukin, J.I. Cirac, et al. // *Nature (London)*. 2001. Vol. 414. P. 413.
4. A. Sinatra // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. P. 253601.
5. M. Fleischhauer, A. Imamoglu, J. Marangos // *Rev. Mod. Phys.* 2005. Vol. 77. P. 633.
6. M. Martinelly, P. Valente, H. Failache, et al. // *Phys. Rev. A*. 2004. Vol. 69. P. 043809.
7. A. Godon, S. Micalizio, F. Levi // *Phys. Rev. A*. 2002. Vol. 66. P. 063807.
8. M. D. Lukin, A. Imamoglu // *Nature (London)*. 2001. Vol. 413. P. 273.
9. B.S. Ham, P.R. Hemmer, M.S. Shahrar // *Opt. Commun.* 1997. Vol.144. P. 227.
10. D.E. Nikonov, A. Imamoglu, M.O. Scully // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. P. 12212.
11. A.A. Abdumalikov, O. Astafiev, A.M. Zagoskin, et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104. P.193601.
12. P. Tassin, L. Zhang, T. Koschny, et al. // *Optics Express*. 2009. Vol. 17. P. 5595.
13. A.M. Akulshin, S. Barreiro, A. Lezama // *Phys. Rev. A*. 1998. Vol. 57. P. 2996.
14. A. Lezama, S. Barreiro, A.M. Akulshin // *Phys. Rev. A*. 1999. Vol. 59. P. 4732.
15. R. Grobe, F.T. Hioe, J.H. Eberly // *Phys.Rev. Lett.* 1994. Vol.73. P. 3183.
16. R. Grobe, J. H. Eberly // *Laser Phys.* 1995. Vol. 5. P. 542.
17. J.H. Eberly, A. Rahman, R. Grobe // *Laser Phys.* 1996. Vol.6. P. 69.

18. R.N. Shakhmuratov, J. Odeurs // Phys. Rev. A. 2006. Vol. 74. P. 043807
19. F.T. Hioe // Phys. Rev. A. 2008. Vol. 78. P. 063807.
20. J. Oreg, F.T. Hioe, J.H. Eberly // Phys. Rev. A. 1984. Vol. 29. P. 690.
21. J.R. Kuklinski, U. Gaubatz, F.T. Hioe, et al. // Phys. Rev. A. 1989 Vol. 29. P. 6741.
22. A. Kasapi, Jain Maneesh, G. Y. Yin, et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 2447.
23. R. L. DeZafra, A. Marshall // Phys. Rev. 1968. Vol. 17. P. 28.
24. М. Борн, Э. Вольф Основы оптики. - М.: Наука, 1970. С. 855.
25. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Наука, 1991. 1232 с.

## ЛАЗЕРНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ В ОБЛАСТИ КОНТАКТА ТВЕРДОГО ШАРА С ПОВЕРХНОСТЬЮ УПРУГОГО ТЕЛА

*В. С. Лиходин,<sup>1</sup> П. В. Рябухо,<sup>1</sup> П. К. Плотников<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

<sup>2</sup> *Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия*

Рассмотрено применение различных схемных решений цифровой интерференционной микроскопии для определения поля микродеформаций в области контакта твердого шара с поверхностью упругого тела и определения модуля Юнга упругого тела. Приведены схемные решения для цифровой голографической интерферометрии и лазерного интерферометра Физо; представлены экспериментальные данные.

### Введение

Методы цифровой голографической интерферометрии позволяют определять поле микроперемещений как зеркально отражающих, так и диффузно рассеивающих объектов различной природы [1]. Методы цифровой голографии обладают рядом преимуществ по сравнению с аналоговой голографией [2], обусловленных возможностью в численном виде восстанавливать комплексную амплитуду объектного поля. Эти методы открывают возможность управления фазой восстановленного изображения, делают доступным запись видео и проведение анализа голографических данных, тем самым, обеспечивая возможность исследования динамических объектов [1,3-5]. Цифровая голография основывается на регистрации кадров изображений, представляющих собой распределение интенсивности в картине интерференции отраженной от объекта измерительной (объектной) и опорной волны [5]. Методом цифровой голографии реализуется возможность численной процедуры интерференционного сравнения изображений поверхности объекта в его различных деформационных состояниях [3-6].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании поля микродеформаций в области контакта твердого (стального) шара с квазиплоской поверхностью упругого тела – пластины органического стекла, в определении формы деформационного прогиба поверхности, в определении модуля упругости оргстекла при помощи метода цифровой голографической интерферометрии и лазерного интерферометра Физо.

### Схемные решения

В ходе исследований было использовано два схемных решения для реализации методов лазерной интерферометрии микросмещений деформируемой поверхности в области контакта тел. Метод цифровой голографической интерферометрии применялся при использовании деформируемой пластины с оптически негладкой поверхностью, когда отраженном от нее лазерном излучении формировалась спекл-структура [7,8]. Для реализации метода цифровой голографической интерферометрии применялась схема записи голограммы сфокусированного изображения контролируемой поверхности [6]. Использование в экспериментах прозрачной плоскопараллельной пластины органического стекла с оптически гладкими поверхностями позволило реализовать схему лазерного интерферометра Физо [9] для получения картины интерференции в области контакта стального шара с квазиплоской поверхностью пластины.

### Метод цифровой голографической интерферометрии

Установка для цифровой голографической интерферометрии, в которой используется гелий-неоновый газовый лазер ( $\lambda=632 \text{ nm}$ ) представлена на рис. 1. Для записи цифровых голограмм необходима взаимная когерентность опорной и объектной волн и выполнение требования теоремы Котельникова (критерия Найквиста) [5]. Второе условие, фактически, накладывает ограничение на угол падения опорной волны на матричный фотодетектор:

$$\sin \theta \leq \frac{\lambda}{2\Delta x}, \quad (1)$$

где  $\Delta x$  – период расположения пикселей матрицы (в наших экспериментах  $\Delta x = 3,2 \text{ }\mu\text{m}$ ). Теоретически возможный максимальный угол между объектным и опорным пучками для установки с указанными параметрами, составил  $\theta = 5.6^\circ$ . При проведении экспериментов мы получили значение угла между объектным и опорным пучками  $\theta \approx 4^\circ$ , что является достаточно приемлемым для получения качественных результатов в опыте.

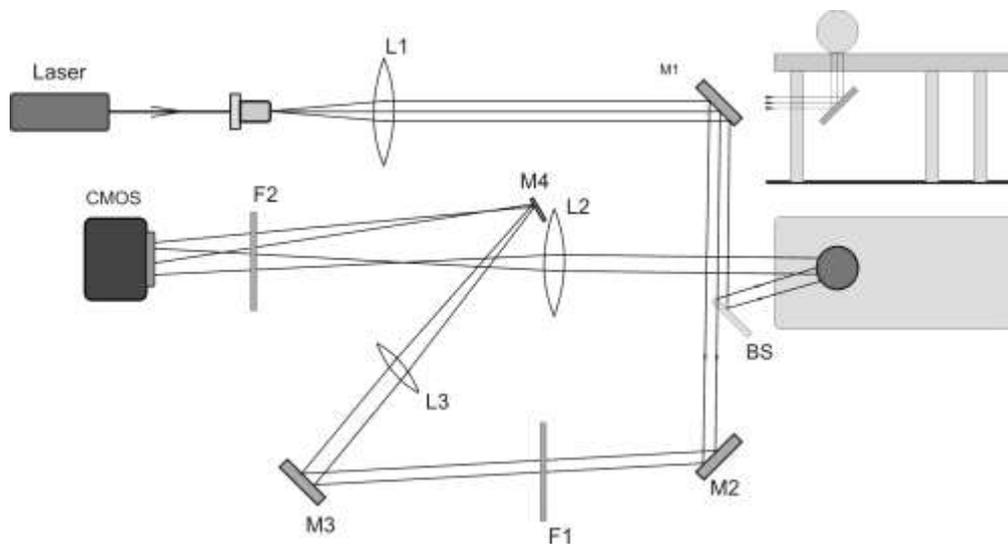


Рис. 1. Схема установки для цифровой голографической интерферометрии:

Laser – лазер; L1, L2, L3 – линзы; M1, M2, M3, M4 –поворотные зеркала;

BS – делитель пучка; F1, F2 – поляризационные фильтры; CMOS –цифровая камера

Шар деформирует поверхность оргстекла на величину, которую, можно вычислить по голографической интерферограмме, используя формулу:

$$2\Delta z \cdot n = m \cdot \lambda. \quad (2)$$

где  $\Delta z$  – смещение шара вглубь оргстекла под действием нагрузки,  $m$ . При получении голографических интерферограмм путем вычитания комплексных амплитуд поля изображений, выражение (2) соответствует светлым полосам в случае полуцелого значения  $m$  (первая светлая полоса появляется при  $m=1/2$ , вторая – при  $m=3/2$  и т. д.), и темным полосам в случае целого значения  $m$  (первая темная -  $m=1$ , вторая -  $m=2$  и т. д.). График теоретической кривой микросмещений поверхности пластины в центре области контакта в зависимости от нагрузки может быть построен по следующей формуле [10]:

$$\Delta z \cdot \Delta P = 0,77 \cdot \left[ 2 \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right)^2 \frac{1}{D} P_0 + \Delta P \right]^{1/3} - 0,77 \cdot \left[ 2 \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right)^2 \frac{1}{D} P_0^2 \right]^{1/3}, \quad (3)$$

где  $\Delta z$  – величина смещения;  $\Delta P$  – величина изменения нагрузки в области контакта,  $\text{kg}$ ;  $E_1$  и  $E_2$  - соответственно, модули Юнга оргстекла и материала (стали), из которого изготовлен шар,  $\text{kg/cm}^2$ ;  $D$  – диаметр шара,  $\text{cm}$ ;  $P_0$  - вес шара и опоры для крепления шара,  $\text{kg}$ . Табличные значения модуля Юнга для оргстекла и стали составляют:  $E_1 = 3 \cdot 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ;  $E_2 = 3 \cdot 10^6 \text{ kg/cm}^2$ , диаметр шара  $D = 3 \text{ cm}$ .

## Применение интерферометра Физо

Формирование интерференционного изображения области контакта в случае использования интерферометра Физо (рис. 2) происходит при помощи двух лазерных пучков: один отражается от нижней грани, второй - от верхней грани пластины оргстекла. При малом угле между квазиплоскими поверхностями пластины практически отсутствуют интерференционные полосы конечной ширины – опорные полосы, и наблюдается интерференционная картина деформации поверхности в области контакта в полосах конечной ширины.

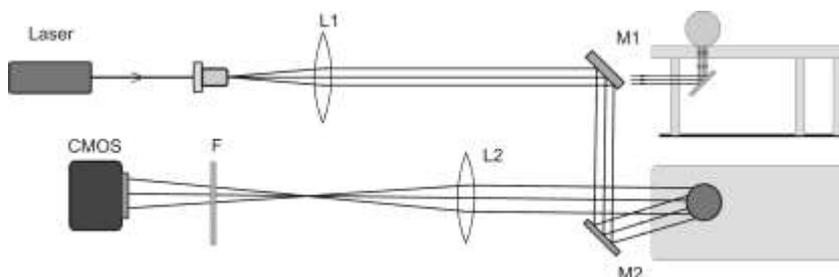


Рис. 2. Схема интерферометра Физо: Laser – лазер; L1, L2 – линзы; M1, M2 – поворотные зеркала; F – поляризационный фильтр; CMOS – цифровая камера

## Результаты экспериментов

### Метод цифровой голографической интерферометрии

В ходе проведения экспериментов получены результаты, изображенные на рис. 3. При обработке интерференционных картин, во избежание влияния явления декорреляции спекл-структур изображения, обрабатываемые данные были разбиты на следующие отрезки: первый 0-80 г, второй 50-120 г, третий 90-137 г. Из интерферограмм, полученных при помощи рассматриваемого метода, видно наличие нежелательных эффектов: спеклы и декорреляции, при большой нагрузке (более 50 г) (рис. 3). В первой части опыта интерференционные полосы появлялись при следующих значениях нагрузки: первая светлая полоса – 14 г, первая темная – 20 г, вторые: светлая – 24 г, темная – 28 г, третьи: светлая – 38 г, темная – 42 г, четвертая светлая – 52 г. Во второй части эксперимента: первая светлая – 16 г, темная – 22 г, вторые: светлая – 26 г, темная – 32 г, третьи: светлая – 36 г, темная – 42 г. В третьей части опыта: первая светлая интерференционная полоса появилась при нагрузке 16 г, первая темная – 22 г, вторая светлая – 30 г, вторая темная – 36 г.

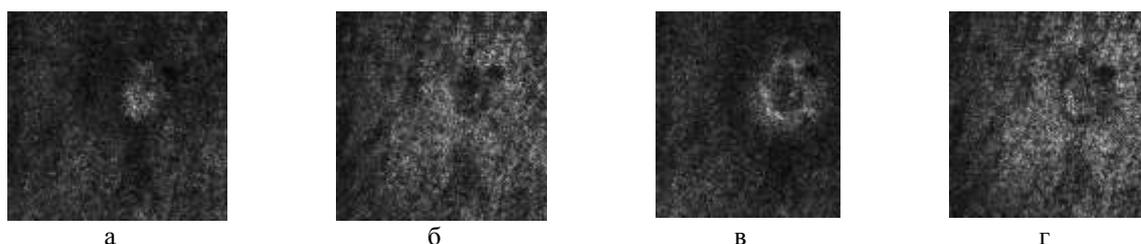


Рис. 3. Интерференционные картины, полученные методом голографической интерференционной микроскопии с нагрузкой: а –  $\Delta P = 30$  г, б – 54 г, в – 78 г, г – 102 г

Экспериментальный график зависимости деформационного смещения поверхности оргстекла от величины изменения нагрузки представлен на рис. 4. Первая часть эксперимента включила в себя изменения величины нагрузки 0-52 г, вторая - 52-94 г, третья - 94-130 г, то есть во второй части третья темная полоса соответствует 94 г, а вторая темная в третьем опыте – 130 г. График теоретической зависимости (3) построен с учетом того, чтобы график теоретической кривой проходил максимально близко с графиком, полученным по экспериментальным данным. Наибольшее совпадение двух графиков была достигнута при значении модуля Юнга оргстекла  $E_1 = 1.1 \cdot 10^4$  kg/cm.

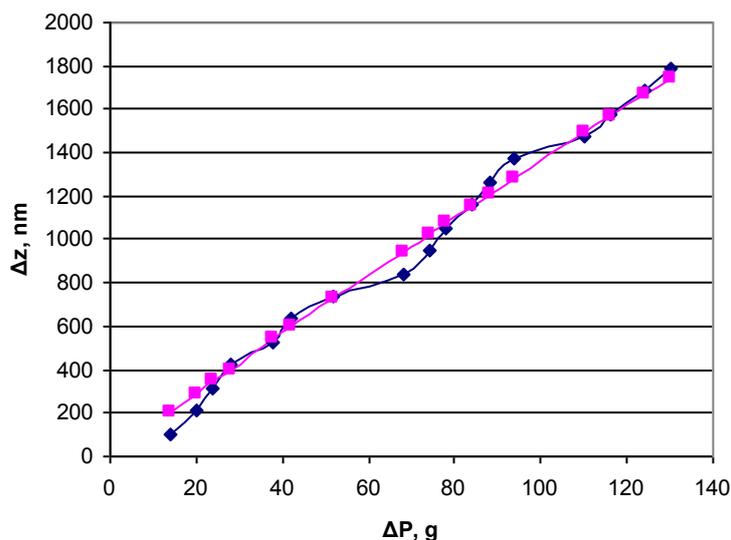


Рис. 4. Графики смещения поверхности оргстекла под действием нагрузки  $\Delta P$ : ромбы – экспериментальные данные, квадраты – теоретические данные при  $E_1 = 1.1 \cdot 10^4 \text{ kg/cm}^2$

При проведении серии опытов и обработке результатов вычислено значение модуля Юнга оргстекла аналогичным образом и были получены значения, которые составили  $(1.1-3.7) \cdot 10^4 \text{ kg/cm}^2$ , при табличном значении  $3 \cdot 10^4 \text{ kg/cm}^2$ .

#### Применение интерферометра Физо

Применение метода голографической интерферометрии позволило отчетливо наблюдать интерференционную картину вне пятна контакта (рис. 5,а), но создало трудности получению информации непосредственно в пятне контакта. При использовании интерферометра Физо была получена интерференционная картина в области пятна контакта (рис. 5,б), но исследование интерференционной картины вокруг области соприкосновения поверхностей шара и пластины оказалось затруднительным. Таким образом, для получения комплексной картины при исследованиях микродеформаций целесообразно использование обоих методов, в зависимости от того, изучение какой области происходит в данный момент.

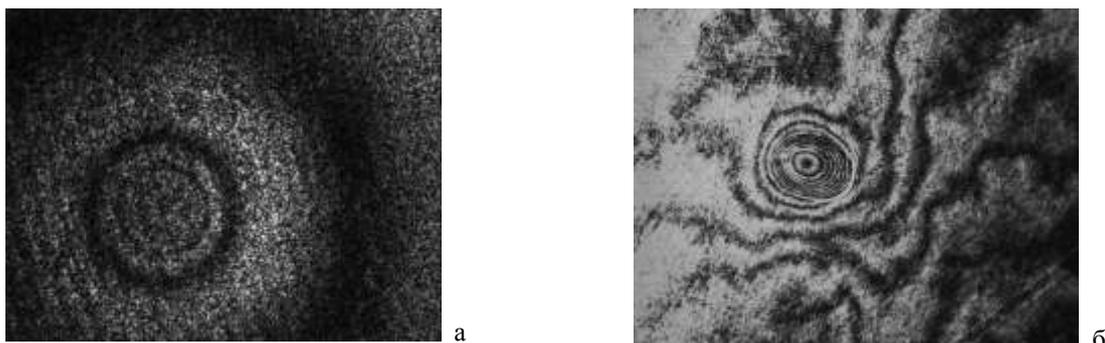


Рис. 5. Интерференционные изображения, полученные методом голографической интерферометрии (а) и с применением интерферометра Физо (б)

#### Заключение

Экспериментально изучено поведение деформации в области контакта твердого шара с плоской упругой поверхностью, экспериментально определен модуль Юнга. Опыты показали, что метод голографической интерферометрии является достаточно точным для определения модуля Юнга, а с помощью интерферометра Физо возможно изучение деформационного прогиба поверхности непосредственно в области соприкосновения твердого шара и квазиплоской упругой поверхностью пластины оргстекла. Расхождение с табличным значением модуля упругости оргстекла можно объяснить небольшим количеством экспериментов, погрешностями приборов и

прочими факторами. В дальнейшем планируется внесение конструктивных изменений в установку для получения более точных результатов. Рассмотренные методы могут найти применение в различных отраслях науки и техники, в том числе, в метрологических исследованиях на микроскопическом уровне и в строительной промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.А. Балтийский, И.П. Гуров, С. де Никола и др. Современные методы цифровой голографии. В кн.: Проблемы когерентной и нелинейной оптики. - СПб: СПбГУ ИТМО. 2004. С. 91-117.
2. Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лиин. Оптическая голография. - М.: Мир. 1973. - 686 с.
3. В.С. Гуревич, М.Е. Гусев, В.И. Редкоречев и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2004. Т.6. №1. С. 88-102.
4. М.Е. Гусев, А.А. Воронин, В.С. Гуревич и др. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т.2. №1. С. 23-39.
5. U. Schnars, W. Jueptner. Digital holography. Springer. 2005. - 162 p.
6. О.В. Диков, С.А. Савонин, В.И. Качула и др. // Компьютерная оптика. 2012. Т.36. № 1. С. 51-64.
7. М. Франсон. Оптика спеклов. - М.: Мир. 1980. - 171 с.
8. Laser speckle and related phenomena. Topics in Applied Physics / Ed. J.C. Dainty. V.9. – Berlin: Springer-Verlag. 1975. - 286 p.
9. М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. - М.: Наука. 1973. – 720 с.
10. С.В. Пинегин. Трение качения в машинах и приборах. - М.: Машиностроение. 1976. - 264 с.

## ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ИЗМЕРЕНИЯХ НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ Z-СКАНИРОВАНИЯ

*И.В. Съестнов*

*Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

В работе описан метод Z-сканирования с помощью синхронного усилителя, схема установки для осуществления метода и схема усиления сигнала при помощи синхронного детектора.

### Введение

Существует много исследовательских методик по измерению оптических нелинейностей материалов [1-4]. Но почти все эти методики (вырожденное четырёхволновое смешение, почти вырожденное трёхволновое смешение и т.д.) обладают недостатками, связанными либо с трудностями экспериментальной реализации, либо с жёсткими требованиями к структуре сканирующего пучка. В тоже время имеется простая и чувствительная однолучевая методика, называемая Z-сканирование [5], для измерения нелинейного показателя преломления  $n_2$  керровской нелинейности и нелинейного коэффициента поглощения  $\Delta\alpha$ . Методика z-сканирования может использоваться как для прозрачных так и для непрозрачных образцов. Для непрозрачных образцов либо образцов, расположенных на непрозрачных подложках используется отражательное z-сканирование.

В данной работе рассмотрена установка, позволяющая измерять нелинейные свойства веществ методом z-сканирования. Обработка сигнала выполняется при помощи синхронного усилителя.

### Метод Z-сканирования

Существует два метода Z-сканирования: "закрытый" и "открытый". Так как нелинейное поглощение может влиять на измерение нелинейного индекса, открытый метод обычно используется в сочетании с закрытым методом, чтобы исправить погрешности, которые появляются при вычислении.

#### Техника Z-сканирования с закрытой диафрагмой

В этой установке диафрагма расположена так, чтобы предотвратить попадание света в детектор (рис. 1). Оборудование расположено так, как видно на диаграмме. Линза фокусирует

лазерный луч в определенной точке, а после прохождения этой точки луч естественно расфокусируется. Далее стоит диафрагма, а за ней расположен детектор. Диафрагма пропускает только центральную область конуса света, которая доходит до детектора. Обычные значения нормированных коэффициентов пропускания  $0.1 < S < 0.5$

Теперь детектор фиксирует любой луч, сфокусированный или расфокусированный, так что модель может быть индуцирована. Образец, как правило, помещается в точке фокусировки объектива, а затем перемещается вдоль оси  $z$  на расстоянии  $\pm z_0$ , которое дает длина Рэля  $z_0$ :

$$z_0 = \frac{\pi W_0^2}{\lambda}$$

Тонкий пример аппроксимации говорится, что толщина образца  $L$  должна быть меньше длины Рэля  $L < z_0$ .

#### Техника Z-сканирования с открытой диафрагмой

Этот метод аналогичен выше описанному, однако диафрагма отсутствует или полностью открыта для того, чтобы весь свет достигал детектора. Для этого устанавливается коэффициент пропускания равный  $S = 1$ . Это используется для определения нелинейного коэффициента поглощения  $\Delta\alpha$ . Основной причиной нелинейного поглощения является двухфотонное поглощение.

#### Z-сканирование с центральной диафрагмой

Этот метод похож на закрытый метод Z-сканирования, однако чувствительность системы увеличивается на внешних границах пучка, блокируя центральную область. Это достигается путем установки диафрагмы с диском, который блокирует центральную область луча. Метод получил свое название от того, как свет проходит вокруг диска детектора, как при затмении.

Можно улучшить Z-сканирование с заслоном, добавив линзу за диафрагму так, чтобы свет фокусировался на детектор, это также может снизить потребность в расширении детектора.

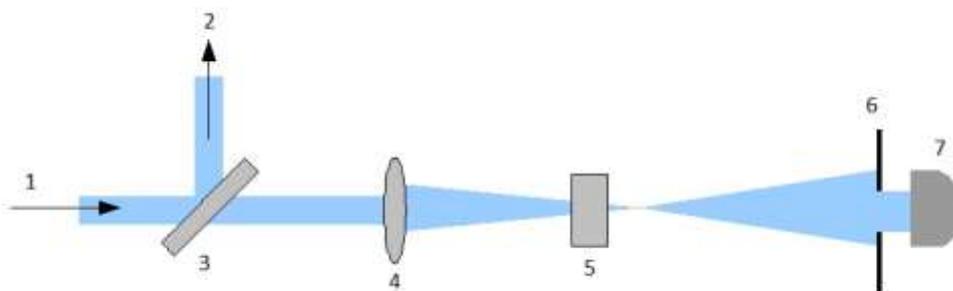


Рис. 1. Схема измерения нелинейных свойств веществ методом Z-сканирования.

1 – входящий лазерный импульс; 2 – отраженная часть лазерного импульса направлена к детектору, чтобы компенсировать колебания интенсивности лазерного излучения; 3 – разделительное зеркало; 4 – собирающая линза; 5 – исследуемый образец; 6 – диафрагма; 7 – детектор

В данной установке будет использоваться фемтосекундный импульсный лазер EFOA-100. Это оптоволоконный лазер с пассивной синхронизацией мод (рис. 2). Частота импульсов равна 60 мегагерц. Центральная длина волны равна 1560 нанометров.

Также в установке будет прерыватель, который позволит получить узкополосный сигнал. Этот сигнал попадает на детектор и обрабатывается синхронным усилителем. Синхронный усилитель включает в себя два устройства: ключ и полосовой фильтр.

Узкополосный сигнал, поступающий от детектора, периодически изменяется (рис. 3).

Ключ выпрямляет сигнал, умножая фазу на (-1).

Полосовой фильтр убирает низкочастотные сигналы. В результате получается полезный сигнал, который поступает в микропроцессор, обрабатывается и передается в компьютер.

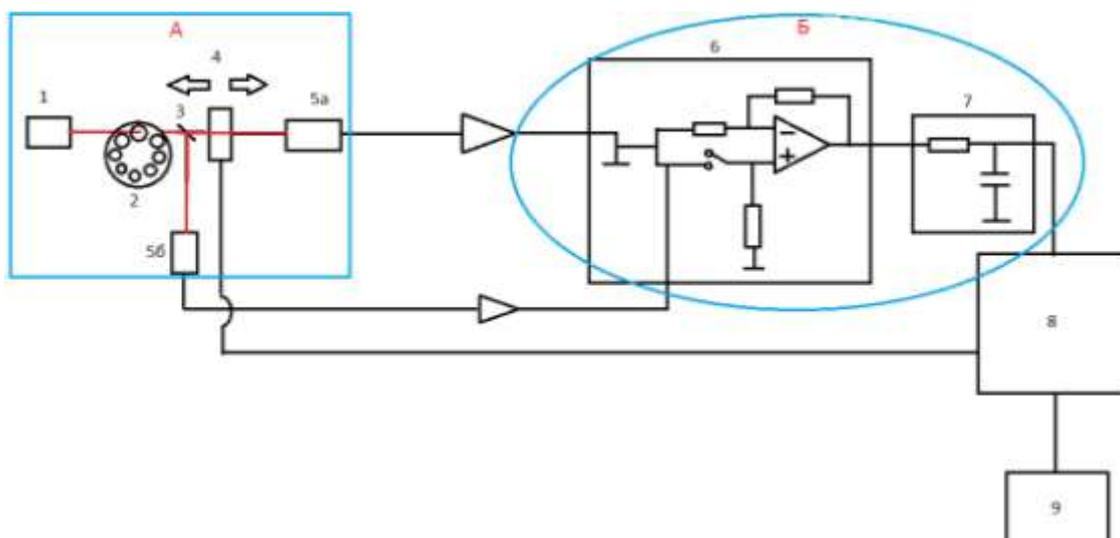


Рис.2 Схема установки.

В области «А» происходит измерение нелинейных свойств веществ методом Z-сканирования.

1 – лазер; 2 – прерыватель; 3 – разделительное зеркало; 4 – исследуемый образец; 5а – детектор, принимающий сигнал от образца; 5б – детектор, принимающий сигнал от разделительного зеркала;

В области «Б» происходит изменение сигнала, полученного детектором от образца, с целью выделения полезного сигнала. 6 – ключ; 7 – полосовой фильтр; 8 – микропроцессор STM32F100; 9 – компьютер

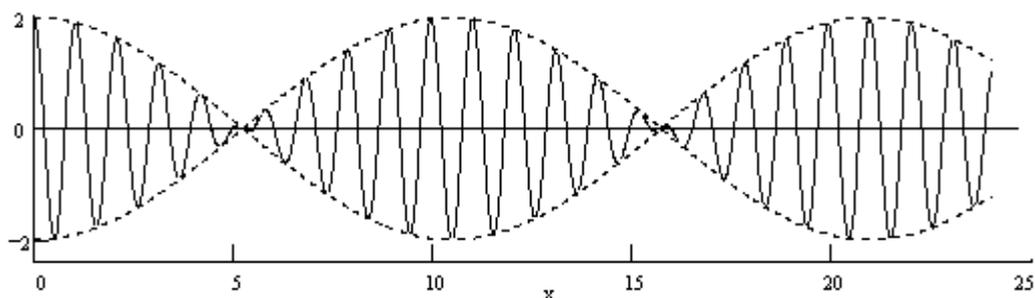


Рис.3. Сигнал, поступающий от детектора

## Заключение

В работе описан метод Z-сканирования с помощью синхронного усилителя, схема установки для осуществления метода и схема усиления сигнала при помощи синхронного детектора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Zakery, S.R. Elliott Optical Nonlinearities of chalcogenide glasses and their Applications - Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. — с. 201.
2. T. Kang, F. Krauss // Opt. Lett. 1997. Vol. 22. P. 1077-1079.
3. T. D. Krauss, F. W. Wise // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65. P. 1739-1741.
4. S. Guizard, S.S. Mao, F. Quere, et al. // Applied Physics A. 2004. Vol. 79. P. 1695–1709.
5. M. Sheik-Bahae, et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1990. Vol. 26. № 4. P. 760.

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МАТРИЦЫ ДИНАМИЧЕСКИХ  
КОЭФФИЦИЕНТОВ ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ  
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

С. П. Гавва

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия

В аналитическом представлении матрицы динамических коэффициентов получены формулы для членов до второго порядка теории возмущений. Они определяются на основании учета в кинетической энергии основного уравнения возмущенных колебаний многоатомных молекул колебательно-вращательных взаимодействий.

## Введение

В теоретических и экспериментальных исследованиях возмущенных колебательных состояний многоатомных молекул важной проблемой является учет их влияния на изменения структурных, динамических и спектроскопических параметров. Теоретические исследования основываются на применении матричной теории возмущений [1] для определения изменений частот и элементов тензора формы возмущенных колебаний молекул при аналитическом возмущении матрицы динамических коэффициентов из основного уравнения колебаний многоатомных молекул. Показано, что именно аналитические изменения элементов матрицы  $D(\varepsilon)$  позволяют однозначно определить нелинейные возмущения до любого высокого  $n$ -го порядка и моделировать особенности изменений внутримолекулярных и спектроскопических параметров возбужденных колебательных состояний.

Целью работы является получение явных выражений членов в аналитическом представлении матрицы динамических коэффициентов  $D(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n D_n$  с учетом влияний колебательно-вращательных взаимодействий, определяемых параметрами центробежного искажения, кориолисового взаимодействия, колебательного момента импульса и членов в разложении модифицированного тензора инерции. Возмущенные члены первого  $D_1$  и второго  $D_2$  порядков получены на основании разложения и преобразования матрицы кинетической энергии в теории возмущенных колебаний многоатомных молекул [2] в рамках разработанного аналитического метода матричной теории.

## Основные теоретические положения и результаты

Колебания атомов в молекулярных системах в рамках динамической модели и приближении гармонических осцилляторов рассматриваются в неподвижной лабораторной системе координат  $(X, Y, Z)$  и системе  $(x, y, z)$ , жестко связанной с молекулой, начало отсчета, которой совпадает с центром масс. Матрица направляющих косинусов обозначается через  $K$ .

Угловая скорость вращения молекулярной системы относительно лабораторной равна  $\omega$ . Радиус-вектор равновесного положения  $i$ -го атома в молекулярной системе координат обозначим через  $r_i^0$ , а изменение текущего вектор смещения равно  $\Delta r_i$ , скорость смещения этого атома определяется равенством  $v_i = \dot{r}_i = \Delta \dot{r}_i$ . В лабораторной системе координат для радиуса-вектора  $i$ -го атома используем вектор  $R_i$  и его скорость  $V_i$ , для которых существуют соотношения

$$\begin{aligned} R_i &= R_0 + \tilde{K} r_i, \\ V_i &= \dot{R}_i = \dot{R}_0 + [\omega, \tilde{K} r_i] + \tilde{K} v_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $R_0$  — радиус-вектор центра масс молекулы в лабораторной системе отсчета,  $\tilde{K}$  — матрица, транспонированная для матрицы направляющих косинусов.

Кинетическая энергия молекулы с учетом (1) и свойства ортогональности матрицы  $K$  после преобразований записывается следующим выражением

$$2T = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{R}}_0^2 + \sum_{i=1}^N m_i ([\boldsymbol{\omega}, \tilde{\mathbf{R}}\mathbf{r}_i])^2 \sum_{i=1}^N m_i ([\boldsymbol{\omega}, \tilde{\mathbf{R}}\mathbf{r}_i])^2 + \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{R}}_0, [\boldsymbol{\omega}, \tilde{\mathbf{R}}\mathbf{r}_i]) + 2 \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{R}}_0, \tilde{\mathbf{R}}\mathbf{v}_i) + 2 \sum_{i=1}^N m_i ([\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}_i], \mathbf{v}_i), \quad (2)$$

где  $N$  - число атомов в молекуле.

Первый член в (2) определяет энергию поступательного движения молекулы. Второе слагаемое равно вращательной энергии  $T_{rot}$ , которая после преобразований записывается в более компактном виде

$$T_{rot} = \sum_{i=1}^N m_i ([\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}_i])^2 + \sum_{i=1}^N m_i [\boldsymbol{\omega}^2 \mathbf{r}_i^2 - (\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}_i)^2] = \boldsymbol{\omega} I \boldsymbol{\omega}, \quad (3)$$

где  $I$  - тензор моментов инерции молекулы.

Третий член в выражении для кинетической энергии определяет энергию колебаний атомов в молекуле  $T_{vib}$  и вычисляется через производные от нормальных координат  $Q_s$  ( $s = 1, 2, \dots, 3N - 6$ ) следующим образом

$$T_{vib} = \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i)^2 + \sum_{i=1}^N m_i (\Delta \mathbf{r}_i)^2 = \sum_{s=1}^{3N-6} \dot{Q}_s^2. \quad (4)$$

Четвертое и пятое слагаемые в (2) равны нулю, поскольку выполняются условия Экарта. Шестое слагаемое обусловлено взаимодействием между колебанием и вращением, которое после преобразований с учетом условий Экарта приводится к выражению

$$2T_{cor} = 2 \sum_{i=1}^N m_i [\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}_i] \mathbf{v}_i = 2\boldsymbol{\omega} \sum_{i=1}^N m_i [\Delta \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i]. \quad (5)$$

Окончательная формула кинетической энергии колебательно-вращательного движения при подстановке (3), (4) и (5) в (2) принимает вид

$$2T = \sum_{s=1}^{3N-6} \dot{Q}_s^2 + \boldsymbol{\omega} I \boldsymbol{\omega} + 2\boldsymbol{\omega} \sum_{i=1}^N m_i [\Delta \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i], \quad (6)$$

в которой взаимная связь между вращением и колебанием учитывается два раза: первый раз при изменении элементов тензора инерции  $I$  в процессе колебаний, а второй раз появляется при изменении произведения угловой скорости на момент импульса, что объясняется действием кориолисовых сил.

Выполним преобразование выражения для кинетической энергии (6), записав его через нормальные координаты  $Q_s$  и производные от них  $\dot{Q}_s$  ( $s = 1, 2, \dots, 3N - 6$ ). Если учесть формулу, определяющую смещения атомов при нормальных колебаниях, записанную в матричном виде из [3], то член соответствующий кориолисовому взаимодействию переписывается следующим образом

$$2T_{cor} = 2\boldsymbol{\omega} \sum_{i=1}^N m_i [\Delta \mathbf{r}_i, \Delta \dot{\mathbf{r}}_i] = 2\boldsymbol{\omega} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{s'=1}^{3N-6} \xi_{ss'} Q_s \dot{Q}_{s'}. \quad (7)$$

В (7) векторные величины

$$\xi_{ss'} = \sum_i [l_{is}, l_{is'}] = -\xi_{s's} \quad (8)$$

являются кориолисовыми коэффициентами связи. Подставляя (7) в (6), получим соотношение для колебательно-вращательной кинетической энергии

$$2T = \sum_{s=1}^{3N-6} \dot{Q}_s^2 + \boldsymbol{\omega} I \boldsymbol{\omega} + 2\boldsymbol{\omega} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{s'=1}^{3N-6} \xi_{ss'} Q_s \dot{Q}_{s'}. \quad (9)$$

Для дальнейших преобразований кинетической энергии (9) с целью получения колебательно-вращательного гамильтониана используем выражение полного момента импульса молекулярной системы при нормальных колебаниях

$$\mathcal{J} = \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{\omega}} = I \boldsymbol{\omega} + \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{s'=1}^{3N-6} \xi_{ss'} Q_s \dot{Q}_{s'}. \quad (10)$$

Импульсы  $P_s$ , сопряженные с  $\dot{Q}_s$ , согласно определения имеют вид:

$$P_s = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_s} = \dot{Q}_s + \boldsymbol{\omega} \sum_{s'=1}^{3N-6} \xi_{ss'} Q_{s'}, \quad (s = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (11)$$

Учитывая (10) и (11), выражение (9) для кинетической энергии преобразуется следующим образом

$$2T = \sum_{s=1}^{3N-6} \dot{Q}_s P_s + \boldsymbol{\omega} \mathcal{J} = \sum_{s=1}^{3N-6} P_s^2 - \boldsymbol{\omega} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{s'=1}^{3N-6} \xi_{ss'} Q_{s'} P_s + \boldsymbol{\omega} \mathcal{J}. \quad (12)$$

Введем колебательный момент импульса

$$\pi = \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{s'=1}^{3N-6} \xi_{ss'} Q_{s'} P_s, \quad (13)$$

тогда соотношение (12) преобразуется к более компактному виду

$$2T = \sum_{s=1}^{3N-6} P_s^2 + \boldsymbol{\omega} (\mathcal{J} - \pi). \quad (14)$$

Величина  $(\mathcal{J} - \pi)$ , входящая в (14), представляется следующей формулой

$$(\mathcal{J} - \pi) = \left( I - \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{s'=1}^{3N-6} \sum_{s''=1}^{3N-6} \xi_{ss'} \xi_{s''s'} Q_s \dot{Q}_{s''} \right) \omega. \quad (15)$$

Стоящее в скобках выражение в (15) является «модифицированным» тензором инерции [4] и обозначается через  $I'$ , а обратный для него тензор определяется соотношением

$$\mu = (I')^{-1}. \quad (16)$$

Выразим скорость вращения  $\omega$  в (15) через момент импульса и получим равенство

$$\omega = (I')^{-1} (\mathcal{J} - \pi) = \mu (\mathcal{J} - \pi). \quad (17)$$

Если подставить (17) в (14), то выражение для кинетической энергии с учетом колебательно-вращательных взаимодействий переписывается следующим образом

$$2T = \sum_{s=1}^{3N-6} P_s^2 + (\mathcal{J} - \pi) \mu (\mathcal{J} - \pi). \quad (18)$$

Первое слагаемое в (18), стоящее справа, определяет кинетическую энергию колебательного движения атомов в молекуле  $T_v = 0.5 \sum_{s=1}^{3N-6} P_s^2$ . Второе слагаемое обозначим  $T_{v-r} = 0.5 (\mathcal{J} - \pi) \mu (\mathcal{J} - \pi)$ . Оно соответствует энергии колебательно-вращательных взаимодействий вместе с центробежным искажением и кориолисовым взаимодействием. Запишем (18) с использованием введенных обозначений

$$T = T_v + T_{v-r} \quad (19)$$

Функция Лагранжа колебаний атомов в молекулярных системах с кинетической энергией  $T$  (19) определяется выражением [3, 4]

$$L = T - U, \quad (20)$$

где  $U = U(Q_s)$  — адиабатический потенциал, который в гармоническом приближении имеет вид

$$U(Q_s) = 0.5 \sum_{s=1}^{3N-6} \omega_s^2 Q_s^2 + U_s. \quad (21)$$

В (21)  $U_s = U(0)$  есть минимальное значение потенциальной энергии в равновесном состоянии молекул. Подставим функцию (20) в уравнение Лагранжа второго рода для нормальных колебаний молекулярных систем под действием потенциальных сил и получим систему уравнений

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_s} \right) - \frac{\partial L}{\partial Q_s} = 0, \quad (s = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (22)$$

С учетом введенных обозначений в (19), (20) и (21) она переписывается в следующем виде

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T_v}{\partial \dot{Q}_s} \right) + \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T_{v-r}}{\partial \dot{Q}_s} \right) - \frac{\partial U}{\partial Q_s} = 0, \quad (s = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (23)$$

В теории колебаний молекул [2 — 4] систему уравнений (23) традиционно решают, переходя к независимым естественным колебательным координатам, столбец которых определяется выражением  $R = (q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})^T$ . Кинетическая энергия  $T_v$  преобразуется и записывается через скорости изменения естественных колебательных координат

$$T_v = 0.5 \sum_{j,k=1}^{3N-6} t_{jk} \dot{q}_j \dot{q}_k, \quad (t_{jk} = t_{kj}). \quad (24)$$

Матрица, элементами которой являются коэффициенты  $t_{kj}$  из выражения (24), обозначается  $T_q$ . Потенциальная энергия (21) представляется в виде суммы по колебательным координатам

$$U = 0.5 \sum_{j,k=1}^{3N-6} f_{jk} q_j q_k + U_s, \quad (25)$$

для которой коэффициенты  $f_{jk} = f_{kj}$  являются силовыми постоянными и определяют элементы матрицы  $F$ .

Выполним преобразование кинетической энергии колебательно-вращательного взаимодействия  $T_{v-r}$ , записав для величин, ее определяющих в (18), разложение по нормальным координатам. Тензор инерции  $I$  представляется в виде ряда по нормальным координатам

$$I = I_0 + \sum_{s=1}^{3N-6} \alpha_s Q_s + \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{s'=1}^{3N-6} A_{ss'} Q_s Q_{s'} + \dots, \quad (26)$$

в котором выражения для элементов матриц  $\alpha_s$  и  $A_{ss'}$  имеют вид:

$$\alpha_s^{\alpha\alpha} = 2 \sum_{i=1}^N m_i^{1/2} \left( \beta_i^0 l_{is}^\beta + \gamma_i^0 l_{is}^\gamma \right);$$

$$\alpha_s^{\alpha\beta} = - \sum_{i=1}^N m_i^{1/2} \left( \alpha_i^0 l_{is}^\beta + \beta_i^0 l_{is}^\gamma \right);$$

$$\begin{aligned}
 A_{ss'}^{\alpha\alpha} &= \sum_{i=1}^N (l_{is}^{\beta} l_{is'}^{\beta} + l_{is}^{\gamma} l_{is'}^{\gamma}); \\
 A_{ss'}^{\alpha\beta} &= -\sum_{i=1}^N l_{is}^{\alpha} l_{is'}^{\beta}; \quad (\alpha \neq \beta).
 \end{aligned}
 \quad (27)$$

В формулах (27) используются следующие обозначения:  $m_i$  – масса  $i$ -го атома,  $\alpha_i^0, \beta_i^0, \gamma_i^0$  – декартовы координаты  $i$ -го атома для равновесной конфигурации;  $l_{is}^{\alpha}$  – элементы матрицы преобразования изменений декартовых координат при колебаниях атомов в молекулах через нормальные координаты.

Разложение обратного для «модифицированного» тензора инерции  $\mu$  по нормальным координатам имеет представление [4]

$$\mu = \mu_0 + \sum_{s=1}^{3N-6} \mu_s^{(1)} Q_s + \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{s'=1}^{3N-6} \mu_{ss'}^{(2)} Q_s Q_{s'} + \dots \quad (28)$$

Коэффициенты в разложении (28) определяются выражениями:

$$\begin{aligned}
 \mu_0 &= (I_0)^{-1}; \quad \mu_s^{(1)} = -(I_0)^{-1} a_s (I_0)^{-1}; \\
 (\mu_{ss'}^{(2)})^{\alpha\beta} &= 0.75 (I_{\alpha\alpha}^0 I_{\beta\beta}^0)^{-1} \sum_{\xi=\alpha,\gamma,\beta} a_s^{\alpha\xi} a_{s'}^{\beta\xi}; \quad (\alpha = \beta \text{ или } \alpha \neq \beta).
 \end{aligned}
 \quad (29)$$

Второй член  $\frac{a}{dt} \left( \frac{\partial T_{v-r}}{\partial Q_s} \right)$  из уравнения (23) после подстановки в выражение для  $T_{v-r}$  разложений (26) и (28) с соответствующими элементами из (27) и (29), а затем перемене порядка дифференцирования имеет вид

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial Q_s} \left( \frac{dT_{v-r}}{dt} \right) &= \sum_{\alpha,\beta,\gamma=\alpha,\gamma,\beta} \sum_{s=1}^{3N-6} 0.5 (\alpha_s^{\alpha\alpha} + \alpha_s^{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + \\
 &+ I_{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} \alpha_s^{\alpha\alpha} + \alpha_s^{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha} + I_{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha} + I_{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} \alpha_s^{\alpha\alpha}) + \\
 &\sum_{\alpha,\beta,\gamma=\alpha,\gamma,\beta} \sum_{s,s'=1}^{3N-6} (0.5 (\alpha_s^{\alpha\alpha} \alpha_{s'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\alpha} + \alpha_s^{\alpha\alpha} \alpha_{s'}^{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} + \alpha_s^{\gamma\gamma} \alpha_{s'}^{\alpha\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} + \\
 &+ \alpha_{s'}^{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + \alpha_{s'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\beta\beta} + \alpha_{s'}^{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha} + \alpha_{s'}^{\alpha\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\gamma\gamma}) + \\
 &+ 0.25 (I_{\alpha\alpha} \mu_{ss'}^{\alpha\alpha} I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta} \mu_{ss'}^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + I_{\gamma\gamma} \mu_{ss'}^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha}) + \\
 &+ 0.25 (A_{ss'}^{\alpha\alpha} + A_{ss'}^{\alpha\alpha} \mu_{ss'}^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + A_{ss'}^{\beta\beta} \mu_{ss'}^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + A_{ss'}^{\gamma\gamma} \mu_{ss'}^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha} + A_{ss'}^{\alpha\alpha} \mu_{ss'}^{\alpha\gamma} I_{\gamma\gamma} + \\
 &+ A_{ss'}^{\alpha\alpha} \mu_{ss'}^{\alpha\gamma} I_{\gamma\gamma}) - 4 (I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta} + I_{\gamma\gamma}) \sum_{s,s'=1}^{3N-6} \xi_{ss'} \xi_{s's''} (Q_s + Q_{s'}).
 \end{aligned}
 \quad (30)$$

При переходе к естественным колебательным координатам, учитывая матричные соотношения между естественными и нормальными координатами  $R = I \cdot Q$ , а также их производными  $\dot{R} = L \dot{Q}$ , для которых преобразования являются ортогональными, перепишем уравнение (23) в следующей форме:

$$(-\lambda T_q + F + \ddot{T}_{v-r}) L = 0, \quad (31)$$

где  $\lambda$  является величиной пропорциональной квадрату частоты соответствующего нормального колебания и  $\ddot{T}_{v-r}$  совпадает с выражением (30). Умножим теперь (31) слева на матрицу  $T_q^{-1}$  и получим уравнение нормальных колебаний молекул с учетом колебательно-вращательных взаимодействий

$$(\lambda E - T_q^{-1} F - T_q^{-1} \ddot{T}_{v-r}) L = 0, \quad (32)$$

здесь  $E$  – диагональная единичная матрица. Поскольку матрица  $T_q^{-1}$  равна матрице коэффициентов кинематического взаимодействия  $G = T_q^{-1}$  [4], то уравнение (30) перепишется таким образом

$$(\lambda E \quad D \quad (\varepsilon D_1 \mid \varepsilon^2 D_2 \mid \dots)) L = 0. \quad (33)$$

В этом уравнении (33) для возмущенных колебаний молекул произведение  $D = G F$  совпадает с матрицей динамических коэффициентов из векового уравнения невозмущенных нормальных колебаний молекул [4]. Оставшееся матричное выражение обозначаем через  $(\varepsilon D_1 + \varepsilon^2 D_2 + \dots) = G \ddot{T}_{v-r}$ , здесь  $\varepsilon$  – параметр теории возмущений. Оно определяется возмущением первого и второго порядков матрицы  $D(\varepsilon)$ , вызванное учетом колебательно-вращательных взаимодействий при гармоническом приближении нормальных колебаний

многоатомных молекул. Для матрицы  $D_1$  из (33), элементы которой соответствуют возмущению центробежного искажения первого порядка, получена формула

$$D_1 = G \left( 0.5 \sum_{\alpha, \beta, \gamma = x, y, z} \sum_{s=1}^{3N-6} (\alpha_s^{\alpha\alpha} + \alpha_s^{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} \alpha_s^{\alpha\alpha} + \alpha_s^{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha} + I_{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha} + I_{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} \alpha_s^{\alpha\alpha}) \right). \quad (34)$$

При определении возмущений второго порядка, которые вызваны центробежным искажением второго порядка и кориолисовым взаимодействием, необходимо рассматривать возмущенные колебания молекул с комбинационными частотами  $(\omega_s \pm \omega_{s'})$ . Матрица  $D_2$ , соответствующая второму порядку теории возмущений, представляется выражением

$$D_2 = G \left( \sum_{\alpha, \beta, \gamma = x, y, z} \sum_{s, s'=1}^{3N-6} (0.5(\alpha_s^{\alpha\alpha} \alpha_{s'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\alpha} + \alpha_s^{\alpha\alpha} \alpha_{s'}^{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} + \alpha_s^{\gamma\gamma} \alpha_{s'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\gamma} + \alpha_{s'}^{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + \alpha_{s'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\beta\beta} + \alpha_{s'}^{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha} + \alpha_{s'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\gamma\gamma}) + 0.25 (I_{\alpha\alpha} \mu_{ss'}^{\alpha\alpha} I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta} \mu_{ss'}^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + I_{\gamma\gamma} \mu_{ss'}^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha}) + 0.25(A_{ss'}^{\alpha\alpha} + A_{ss'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + A_{ss'}^{\beta\beta} \mu_s^{\alpha\beta} I_{\alpha\alpha} + A_{ss'}^{\gamma\gamma} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\alpha\alpha} + A_{ss'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\gamma\gamma} + A_{ss'}^{\alpha\alpha} \mu_s^{\alpha\gamma} I_{\gamma\gamma}) - 4 (I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta} + I_{\gamma\gamma}) \sum_{s, s'=1}^{3N-6} \xi_{ss'} \xi_{s's'}) \right), \quad (s \neq s'; s, s' = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (35)$$

Элементы матрицы  $D_2$  (35) определяются взаимным влиянием колебательных мод друг на друга при условии, что колебания молекул происходят с составными и разностными частотами. Они появляются, когда учитывается центробежное искажение второго порядка и кориолисово взаимодействие возмущенных колебаний атомов в молекулярных системах.

### Заключение

Таким образом, в работе выполнены теоретические исследования влияний колебательно-вращательных взаимодействий на матрицу динамических коэффициентов  $D(\varepsilon)$  в уравнении возмущенных нормальных колебаний многоатомных молекул. Получены определяющие выражения для возмущений первого  $D_1$  (34) и второго порядков  $D_2$  (35). Показано, что элементы матрицы  $D_1$  зависят от возмущения центробежного искажения первого порядка, а  $D_2$  определяется влиянием межмодовых взаимодействий возмущенных колебаний молекул с комбинационными частотами. Полученные результаты позволяют осуществить численный эксперимент для предсказания особенностей и осуществления анализа более тонких эффектов по исследованию влияния колебательно-вращательных взаимодействий на смещение центров полос и изменения интенсивностей спектральных линий в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. Уилкинсон, *Алгебраическая проблема собственных значений*, М.: Наука, 1970, 546с.
2. Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, *Теория колебательных спектров молекул*, М.: Наука, 2001, 357с.
3. Л. М. Сverdlov, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, *Колебательные спектры многоатомных молекул*, М.: Наука, 1970, 560с.
4. П. А. Браун, А. А. Киселев, *Введение в теорию молекулярных спектров*, Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1998, 232с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ В МЮОННОМ ВОДОРОДЕ И ПОЗИТРОНИИ МЕТОДОМ КВАЗИПОТЕНЦИАЛА

Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова, В.А. Бойков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия

Применяется релятивистская амплитуда рассеяния для описания спектров двухчастичных атомов в квазипотенциальном подходе. Анализируется дополнительная логарифмическая поправка шестого порядка по константе тонкой структуры в сверхтонкий сдвиг основного уровня, возникающая от учета эффекта запаздывания.

Важным направлением спектроскопии мюонных атомов является изучение интервалов сверхтонкой структуры с высокой точностью. Одним из наиболее эффективных теоретических методов исследования сверхтонкой структуры мюонных атомов является квазипотенциальный подход, предложенный А.А. Логуновым и А.Н. Тавхелидзе [1].

Основное уравнение квазипотенциального подхода представляется в виде [2]

$$(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p})\varphi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int V(\vec{p}, \vec{q}, E)\varphi(\vec{q})d^3q, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{ip} = \sqrt{p^2 + m_i^2}$ ,  $E$  – собственное значение полной энергии,  $\varphi$  – описывающая систему волновая функция. Для определения квазипотенциала  $V(\vec{p}, \vec{q}, E)$  вводится оператор [3]

$$\tau_0 = F^{-1}T_0^+F^{-1}, \quad F = (2\pi)^3(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p}), \quad (2)$$

где  $T_0^+ = (\overline{G_0 T G_0})^+$ ,  $G_0$  – функция Грина для невзаимодействующих частиц.

Релятивистская амплитуда рассеяния  $T(\vec{p}, \vec{q}, p_0, q_0, E)$  определяется из уравнения Бете–Солпитера [4]. Квазипотенциал системы двух фермионов [5] имеет вид

$$V = F^{-1} - (\widehat{G}^+)^{-1} = \frac{\tau_0}{(1 + F\tau_0)}, \quad (3)$$

где  $G$  – функция Грина для взаимодействующих частиц. На массовой поверхности  $E = \varepsilon_{1p} + \varepsilon_{2p} = \varepsilon_{1q} + \varepsilon_{2q}$ , оператор  $\tau_0(\vec{p}, \vec{q}, E)$  и физическая амплитуда  $T_+(\vec{p}, \vec{q}, E)$  совпадают.

$$T_+(\vec{p}, \vec{q}, E) = u_1^*(\vec{p})u_2^*(-\vec{p})T(p_0 = 0, q_0 = 0, \vec{p}, \vec{q}, E)u_1(\vec{q})u_2(-\vec{q}). \quad (4)$$

В работе [6] исследование сверхтонкой структуры  $S$  уровней мюонного водорода выполнялось на основе квазипотенциального уравнения Шредингеровского типа. Однако, значительно раньше получил известность другой подход к решению этой проблемы [7, 8]. Выясним содержит ли всю информацию о связанной системе двух частиц способ построения квазипотенциала через амплитуду рассеяния (4) или квазипотенциал должен строиться на основе оператора  $\tau_0$  (3).

Выполняя замену оператора  $\tau_0$  амплитудой рассеяния  $T_+$ , используем разложение амплитуды  $T_+$  в ряд по степеням постоянной тонкой структуры  $\alpha$ .

$$T = T_+^{(2)} + T_+^{(4)} + \dots \quad (5)$$

Тогда для квазипотенциала получим

$$V = T_+(1 - FT_+ + FT_+FT_+ - \dots). \quad (6)$$

В низших порядках теории возмущений имеем

$$V = \Delta V^{(2)} + \Delta V^{(4)} + v_c + \dots, \quad (7)$$

$$V^{(2)} = T_+^{(2)}, \quad V^{(4)} = T_+^{(4)} - T_+^{(2)}FT_+^{(2)}.$$

Амплитуда рассеяния строится с помощью Фейнмановской диаграммной техники.

Квазипотенциал  $V(\vec{p}, \vec{q}, E)$  в низшем приближении, соответствующим однофотонному обмену между фермионами, определяется выражением

$$V(\vec{p}, \vec{q}, E) = K^{(1)}(\vec{p}, \vec{q}). \quad (8)$$

Обратимся теперь к обмену одним поперечным фотоном. Соответствующее аналитическое выражение, опираясь на амплитуду  $T_+$ , можно представить в виде

$$\Delta E_T = \langle \varphi_c(\vec{p}) | (K_T(\vec{p}, \vec{q}, E))_+ | \varphi_c(\vec{q}) \rangle, \quad (9)$$

где  $K_T(k) = -\frac{e^2}{(k_0^2 - \vec{k}^2)} \{ \vec{\gamma}_1 \vec{\gamma}_2 - (\vec{\gamma}_1 \vec{k})(\vec{\gamma}_2 \vec{k})(\vec{k})^{-2} \}$ .

Выясним, в чем причина различия в результатах  $\alpha^6 \ln \alpha$  на основе амплитуд  $T_+$  и  $\tau_0$ . Из амплитуды  $T_+$  для однофотонного поперечного обмена следует, что учет взаимодействия фермионов обеспечивает фактор

$$(K(\vec{p}, \vec{q}, E))_+ = \frac{4\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|^2} M(\vec{p}, \vec{q}), \quad (10)$$

где  $M(\vec{p}, \vec{q})$  – матричная часть оператора. Применение амплитуды  $\tau_0$  при учете взаимодействия приводит к следующему оператору

$$\begin{aligned} \overline{G_0 K_T G_0}(\vec{p}, \vec{q}, E) = & -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(\tau-t)} dk'_0 \int_{-\infty}^{\infty} S_1(p_1) S_2(p_2) e^{ip_0 t} dp_0 \\ & \int_{-\infty}^{\infty} K_T(k_0, k'_0, \vec{p}, \vec{q}) e^{-it(k_0 - k'_0)} dk_0 \int_{-\infty}^{\infty} S_1(q_1) S_2(q_2) e^{-it q_0} dq_0 \end{aligned} \quad (11)$$

Выполняя контурное интегрирование по переменным  $k_0, k'_0, \tau$ , а затем проектирование на положительно-частотные состояния, получим

$$(\overline{G_0 K_T G_0})_+ = u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) \overline{G_0 K_T G_0}(\vec{p}, \vec{q}; E) \gamma_{10} \gamma_{20} u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q}), \quad (12)$$

$$(\overline{G_0 K_T G_0})_+ = \frac{2\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|} F(\vec{p}) F(\vec{q}) B(\vec{p}, \vec{q}) M(\vec{p}, \vec{q}),$$

$$\text{где } M(\vec{p}, \vec{q}) = u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) \left( \alpha_1 \alpha_2 - \frac{(\alpha_1(\vec{p} - \vec{q}))(\alpha_2(\vec{p} - \vec{q}))}{(\vec{p} - \vec{q})^2} \right) u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q}),$$

$$B(\vec{p}, \vec{q}) = \left( \frac{1}{(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q} + |\vec{p} - \vec{q}|)} + \frac{1}{(\varepsilon_{1q} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2p} + |\vec{p} - \vec{q}|)} \right).$$

Теперь запишем аналитические выражения для сдвигов  $\Delta E_T^1, \Delta E_T^2$  и сравним их.

$$\Delta E_T^1 = \langle \varphi_c(\vec{p}) | \frac{4\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|^2} M(\vec{p}, \vec{q}) | \varphi_c(\vec{q}) \rangle, \quad (13)$$

$$\Delta E_T^2 = \langle \varphi_c(\vec{p}) | \frac{2\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|} B(\vec{p}, \vec{q}) M(\vec{p}, \vec{q}) | \varphi_c(\vec{q}) \rangle. \quad (14)$$

Как видно, если пренебречь членами  $(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q})$  и  $(\varepsilon_{2p} - E_2 - E_1 + \varepsilon_{1q})$ , то мы получаем идентичные выражения для сдвига. Однако, именно эти члены учитывают эффект запаздывания при взаимодействии фермионов в экзотическом атоме. Этот эффект не является столь сильным, чтобы оказать влияние на основной вклад порядка  $\alpha^4$ , но весьма существенен при исследовании логарифмических вкладов порядка  $\alpha^6 \ln \alpha$ .

Учитывая, что за сверхтонкое взаимодействие ответственны спиновые моменты фермионов, выделим в матричной структуре  $M(\vec{p}, \vec{q})$  члены  $M^{hfs}$ , пропорциональные произведению матриц Паули.

$$\Delta E_T^{1hfs} = \frac{4}{3\pi^4} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \int \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_q d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \frac{1}{(\vec{p} - \vec{q})^2} A(\vec{p}, \vec{q}), \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} A(\vec{p}, \vec{q}) = & [(\vec{p} - \vec{q})^2 \left( \frac{1}{M_{1p} M_{2q}} + \frac{1}{M_{1q} M_{2p}} \right) - \\ & - \frac{(p^2 - q^2)^2}{(\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{1q})(\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{2q})} \left( \frac{1}{M_{2p} M_{2q}} + \frac{1}{M_{1p} M_{1q}} + \frac{[\vec{p}\vec{q}]^2}{(\vec{p} - \vec{q})^2 M_{1p} M_{1q} M_{2p} M_{2q}} \right)] \end{aligned}$$

Примечательной особенностью данного выражения является наличие вклада порядка  $\alpha^4$ , который содержится в первых двух членах, и выделяется при заменах

$$N_p N_q \rightarrow 1, \frac{1}{M_{1p} M_{2q}} + \frac{1}{M_{1q} M_{2p}} \rightarrow \frac{1}{2m_1 m_2}, \quad (16)$$

$$\Delta E_{1T}^{hfs}(\alpha^4) = \frac{2}{3\pi^4} \frac{1}{m_1 m_2} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \right)^2 = \frac{2}{3} \frac{\alpha^4 \mu^3}{m_1 m_2} \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle = E_F. \quad (17)$$

Отметим присутствие в выражении (15) логарифмического вклада  $\alpha^6 \ln \alpha$ .

$$\Delta E_T^{1hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) = \frac{\mu^2 \alpha^2}{m_1 m_2} E_F \left( \frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1} \right) \ln \alpha^{-1}. \quad (18)$$

Итак, результат (16) определяет основной вклад в сверхтонкое расщепление от электромагнитного взаимодействия в мюонном водороде при  $m_1 = m_\mu$  и  $m_2 = m_p$ .

Однако, формула (16) имеет более общий характер и может быть применена к любому двухфермионному экзотическому атому при описании электромагнитного взаимодействия. При этом ее численное значение для различных атомов существенно отличается в силу их массовых характеристик.

Проведем сравнительный анализ логарифмических вкладов порядка  $\alpha^6 \ln \alpha$  для мюонного водорода и позитрония на основе табл. 3 работы [5]. В этой таблице представлены вклады от диаграмм, приведенных на рис. 1, где схематично показаны обмены кулоновскими (точечная линия) и поперечными (пунктирная линия) фотонами. Составим таблицу логарифмических вкладов с учетом результата (18) обмена поперечным фотоном.

$$\Delta E^{hfs} = \frac{\mu^2 \alpha^2}{m_1 m_2} E_F \ln \alpha^{-1} (K + ML), \quad M = \frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1}. \quad (19)$$

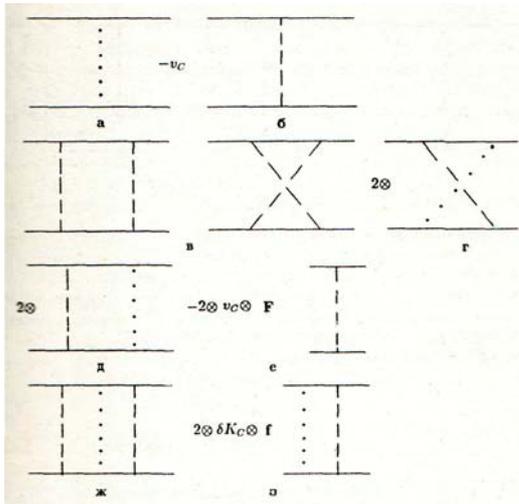


Рис. 1. Диаграммы, дающие вклады порядка  $\alpha^6 \ln \alpha$  в сверхтонкое расщепление атома

В табл. 1 результаты представлены в виде совокупности безмассовых членов ( $K$ ) и логарифмических вкладов ( $L$ ), пропорциональных  $M$ . Для позитрония разделение вкладов на  $K$  и  $L$  условно, так как  $m_1 = m_2 = m$  и  $M = 2$ . В части  $L$  данная таблица аналогична таблице работы [5] при замене  $m_\mu \rightarrow m_e$  и  $m_p \rightarrow m_e$ . Заметим, что сумма вкладов ( $L$ ) равна 0, как для позитрония, так и для мюонного водорода. Результаты типа ( $K$ ) оказываются различными.

Итак, как следует из данных табл. 1, в отличие от результатов для сверхтонкого сдвига с точностью  $\alpha^4$  при повышении точности до  $\alpha^6 \ln \alpha$  спектроскопия мюонного водорода не переходит в спектроскопию позитрония при соответствующей замене масс в двухчастичной системе. Возникает вопрос, сохраняется ли сходство вкладов этих атомов при прецизионных вычислениях сверхтонких сдвигов? Сохраняется, но при условии, что определение

квазипотенциала через амплитуду рассеяния  $T_+$  (4), рассматривается в качестве приближения выражение (3).

Проанализируем выражение для сверхтонкого сдвига от однофотонного обмена на основе определения (3), которое, как было показано принимает вид (14). В отличие от выражения (13), исследование однофотонного взаимодействия на основе амплитуды (14) является более громоздким, но и более детальным, позволяющим учесть эффект запаздывания при взаимодействии фермионов. В результате вместо кулоновского потенциала  $v_c$ , соответствующему мгновенному взаимодействию, получаем операторное выражение

$$(K_T)_{OF} = \frac{2\pi\alpha}{|\vec{p}-\vec{q}|} \left( \frac{1}{(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q} + |\vec{p}-\vec{q}|)} + \frac{1}{(\varepsilon_{1q} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2p} + |\vec{p}-\vec{q}|)} \right) M(\vec{p}, \vec{q}), \quad (20)$$

содержащее более точную зависимость от импульсов. Выясним, какое влияние окажет учет эффекта запаздывания на вклады порядка  $\alpha^6 \ln \alpha$ .

Таблица 1.

Вклады в сверхтонкое расщепление мюонного водорода и позитрония

Диаграмма	$p^+ \mu^-$		$e^+ e^-$	
	$K$	$L$	$K$	$L$
а	$1/4$	0	$1/4$	0
б	0	$M$	2	2
в	$9/2$	0	$9/2$	0
г	-2	$-M$	-2	-2
д	0	$3M$	0	6
е	-4	$-2M$	-4	-4
ж	$5/4$	0	$5/4$	0
з	0	$-M$	0	-2
$\Sigma$	0	0	2	0

Выделяя члены, в выражении  $\Delta E_T^{2f}$  ответственные за сверхтонкое расщепление, получим

$$\Delta E_T^{2hfs} = \frac{1}{12\pi^4} \frac{1}{m_1 m_2} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \int \frac{d^3 p}{\varepsilon_{2p} \varepsilon_{1p} (p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{1}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \cdot (21)$$

$$\left[ 1 + \frac{2(\varepsilon_{1p} - m_1)(\varepsilon_{2q} - m_2)}{(\vec{p} - \vec{q})^2} \right] \left\{ \frac{p^2 q^2}{(\vec{p} - \vec{q})^2} \left( \frac{M_{1q} + M_{1p}}{(\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{2q})} + \frac{M_{2p} + M_{2q}}{(\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{1q})} \right) + 2M_{1p} M_{2q} \right\} d^3 q$$

Анализ показывает, что первое слагаемое в фигурных скобках вносит вклады в сверхтонкое расщепление, начиная с членов порядка  $\alpha^6 \ln \alpha$ , а второе – с членов порядка  $\alpha^4$ . Отличие фактора  $(\varepsilon_{1p} - E_1 + \varepsilon_{2q} - E_2 + |\vec{p} - \vec{q}|)$  от  $|\vec{p} - \vec{q}|$  оказывается существенным для получения логарифмических поправок при наличии в выражении членов, обеспечивающих вклады порядка  $\alpha^4$ . Вклады  $\alpha^6 \ln \alpha$  вносят попарные произведения первых и вторых членов в квадратных и фигурных скобках. Используя значение стандартного интеграла находим окончательно

$$\Delta E_T^{2hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) = \frac{\mu^2 \alpha^2}{m_1 m_2} E_F \left( \frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1} + 2 \right) \ln \alpha^{-1}. \quad (22)$$

Учет результата (22) в табл. 1 приводит к изменению коэффициента  $K$  в строке б на 2, так что суммарные результаты столбцов  $K$  для мюонного водорода и позитрония оказывается одинаковыми. Таким образом, восстанавливается общность результата  $\alpha^6 \ln \alpha$  при исследовании сверхтонкого расщепления для мюонного водорода и позитрония.

Итак, из проведенного анализа следует, что для полного исследования сверхтонкого расщепления в двухчастичных атомах, содержащих частицы различных масс, необходимо

использовать релятивистский квазипотенциал, что позволяет детально учесть эффект запаздывания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Logunov, A.N. Tavkhelidze // Nuovo Cimento. 1963. Vol.29. №2. P.380–390.
2. Р.Н. Фаустов // Теоретическая и математическая физика. 1970. Т.3. №2. С.240–254.
3. Н.А. Бойкова, Ю.Н. Тюхтяев, Р.Н. Фаустов // Ядерная физика. 1998. Т.61 №5. С.866–870.
4. О.А. Бойкова, Ю.Н. Тюхтяев // Известия Саратовского университета. 2011. Т.11. Вып.1. С.31–37.
5. Н.А. Бойкова, В.В. Двоглазов, Ю.Н. Тюхтяев и др. // Теоретическая и математическая физика. 1991. Т.89. №2. С.228–237.
6. А.П. Мартыненко, Р.Н. Фаустов // ЖЭТФ. 2004. Т.125. Вып.1. С.48–62.
7. Ю.Н. Тюхтяев // Теоретическая и математическая физика. 1982. Т.53. №3. С.419–428.
8. Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова, Ю.Н. Тюхтяев // Известия Саратовского университета. 2011. Т.11. Вып.1. С.54–59.

## РЕШЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ С УЧЕТОМ СИММЕТРИИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ AB INTIO И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

М.К.Березин<sup>1</sup>, Г.Н.Тен<sup>1</sup>, К.В.Березин<sup>1</sup>, Д.А.Забалуев<sup>1</sup>, В.В.Нечаев<sup>2</sup>, М.Л.Чернавина<sup>1</sup>, В.И.Березин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Россия

Описан алгоритм и созданы программы для автоматизации процесса ввода масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей, вычисляемых в естественных координатах с применением методов ab intio и теории функционала плотности.

### Введение

В базовой программе (БП) [1] расчет нормальных колебаний выполняется в декартовых колебательных координатах с учетом симметрии. Применение декартовых колебательных координат удобно с математической точки зрения и реализуется в БП, однако, традиционные методы расчета колебательных спектров молекул, всегда основывались на использовании естественных колебательных координат [2]. Эти координаты являются более наглядными, так как связаны с структурой молекулы и позволяют более надежно решать проблему *спектр-структура*, когда из спектров получается дополнительная информация о строении молекулы. В связи с этим была создана программа для решения колебательной задачи в естественных координатах на основе выходных данных из БП. Алгоритм этой программы описан в [3]. Чтобы решить колебательную задачу с учетом симметрии в естественных координатах, нужно вводить координаты симметрии, однако, симметрию можно учесть из данных БП, путем формирования матрицы  $FM$  в исходных данных.

### Формирование матриц $NK$ и $FM$ в исходных данных программы

Матрица нормальных координат  $NK$  или, что то же самое матрица амплитуд декартовых смещений атомов  $\mathbf{R}$  печатается в выходных данных БП для каждой вычисленной частоты колебаний в порядке их следования в распечатке.

Матрица  $FM$  содержит сведения о частотах и приведенных массах осцилляторов. Матрица  $FM$  в исходных данных программы [3] создается вручную. Опишем алгоритм ручного составления этой матрицы с учетом симметрии молекулы и покажем это на простом примере молекулы глиоксаля  $C_2H_2O_2$ . Как следует из расчета по программе БП молекула глиоксаля принадлежит к группе симметрии  $C_{2h}$  которая имеет 4 типа симметрии  $A_g(1), B_g(2), A_u(3), B_u(4)$ . В скобках здесь мы приводим введенные нами номера типов симметрии, которые будут использоваться в дальнейшем при создании матрицы  $FM$ . Сама нумерация типов симметрии произвольная, но она определяет последовательность типов симметрии при решении колебательной задачи в естественных координатах. Матрица  $FM$  имеет 3 строки, опишем алгоритм ее заполнения на примере молекулы

глиоксаля. Молекула глиоксаля имеет 12 частот колебаний, которые распределены по типам симметрии следующим образом  $5A_g + 1B_g + 2A_u + 4B_u$ .

Занумеруем частоты колебаний в типах симметрии

$$5A_g(\omega_1\omega_2\omega_3\omega_4\omega_5)(1)$$

$$1B_g(\omega_6)(2)$$

$$2A_u(\omega_7\omega_8)(3)$$

$$3B_u(\omega_9\omega_{10}\omega_{11}\omega_{12})(4)$$

Заполнение матрицы  $FM$  начинается со второй строки, в которую вводятся частоты колебаний в порядке следования типов симметрии, далее заполняется первая строка, в этой строке над каждой частотой указывается номер типа симметрии к которому она принадлежит, в третьей строке указываются приведенные массы из БП для частот всех осцилляторов, такая кодировка частот колебаний и типов симметрии позволяет легко учесть алгоритмически симметрию колебаний при решении колебательной задачи в естественных координатах. Согласно разработанному алгоритму во всех вычисленных матрицах частот и форм колебаний в естественных координатах порядок типов симметрии и частот будет соответствовать указанной кодировке т.е симметрия молекулы будет учитываться полностью без введения координат симметрии.

Структура матрицы  $FM$  для молекулы глиоксаля.

1	1	1	1	1	2	3	3	4	4	4	4
$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$	$\omega_6$	$\omega_7$	$\omega_8$	$\omega_9$	$\omega_{10}$	$\omega_{11}$	$\omega_{12}$
$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$\mu_5$	$\mu_6$	$\mu_7$	$\mu_8$	$\mu_9$	$\mu_{10}$	$\mu_{11}$	$\mu_{12}$

Для решения колебательной задачи в естественных координатах дополнительно требуется вычисление матрицы  $\mathbf{B}$  - векторов  $\mathbf{B}$  [2] и формирование матрицы амплитуд декартовых смещений атомов  $\mathbf{R1}$  с последовательностью частот из  $FM$ . Тип используемых естественных координат задается матрицей  $\mathbf{B}$  - векторов. При этом как показано нами в [3] амплитуды декартовых смещений атомов оказываются инвариантны к выбору естественных координат, что позволяет вычислять матрицу нормированных форм колебаний  $L$  в естественных координатах по формуле

$$L = \mathbf{B} \times \mathbf{R1} = B_x R1_x + B_y R1_y + B_z R1_z,$$

и находить матрицу силовых постоянных  $K$  для естественных координат по формуле

$$K = (L^{-1})^T \Lambda L^{-1},$$

здесь  $\Lambda$  – диагональная матрица квадратов вычисленных частот.

Мы видим, что колебательная задача оказывается полностью решенной в естественных координатах, так как нам известны матрица нормированных форм колебаний  $L$  и матрица силовых постоянных  $K$  для естественных координат. Данный алгоритм следует отнести к числу оптимальных для перехода от решения колебательной задачи в декартовых колебательных координатах, с помощью квантовых моделей из БП с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности к решению колебательной задачи в естественных координатах. Повторного решения колебательной задачи в естественных координатах здесь не требуется. Требуется только правильно сформировать матрицу амплитуд декартовых смещений атомов  $\mathbf{R1}$  на основе исходной матрицы  $\mathbf{R}$  из БП с последовательностью частот из матрицы  $FM$ .

Переход к естественным координатам открывает новые перспективы для решения обратной колебательной задачи, например, с применением метода Пулаи [4-6] путем введения масштабирующих множителей для вариации силовых постоянных в матрице силовых постоянных  $K$ . При масштабировании важную роль играет автоматизированное введение масштабирующих множителей и учет кратности химических связей. Рассмотрим эту проблему более подробно

Для учета симметрии, естественные координаты разбиваются на совокупности эквивалентах координат по симметрии, такая совокупность состоит из естественных координат переходящих друг в друга при операциях симметрии на основе этих совокупностей строятся координаты симметрии как линейные комбинации координат совокупности [2]. При масштабирование, число масштабирующих множителей, равно числу введенных естественных координат.

Если молекула многоатомная, то число вводимых естественных координат может превышать тысячу, следовательно, нужно вводить тысячу масштабирующих множителей, поэтому процесс ввода масштабирующих множителей нами был автоматизирован [7]. Для этого в [7] все естественные координаты разделяются на совокупности эквивалентных координат по масштабированию.

Все координаты одной совокупности имеют один и тот же масштабирующий множитель, чтобы разделить естественные координаты на эквивалентные по масштабированию, введены количественные индексы эквивалентности координат по масштабированию для различных типов естественных координат, валентных деформационных и для координат описывающих неплоские колебания молекул.

Формулы и программы для расчетов этих индексов приведены в [7] для различных типов естественных координат. Кроме этого выполнен учет кратности химических связей при масштабировании.

#### Выводы

Предложен алгоритм для решения колебательной задачи с учетом симметрии в естественных координатах. Данный алгоритм следует отнести к числу оптимальных для перехода от решения колебательной задачи в декартовых колебательных координатах, с помощью квантовых моделей из БП с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности к решению колебательной задачи в естественных координатах.

Переход к естественным координатам открывает новые перспективы для решения обратной колебательной задачи, например, с применением метода Пулай[4-6] путем введения масштабирующих множителей для вариации силовых постоянных в матрице силовых постоянных  $K$ . Обсуждается автоматизированное введение масштабирующих множителей и учет кратности химических связей при масштабировании.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.V. Schlegel et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.
2. М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов Колебания молекул. Т. 1,2. — М, Л.: ГИТТЛ, 1949.
3. К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Кирносков, В.И. Березин. Проблемы оптической физики. Саратов. Изд. "Новый ветер" 2008. С.142-145.
4. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, et al. //J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P. 7037-7047.
5. Ю.Н. Панченко //Известия РАН. Сер. Хим. 1996. №4. С.800-807.
6. К.В. Березин //Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94. №3. С. 309-314.
7. М.К. Березин, Г.Н.Тен, К.В.Березин, и др. Индексы эквивалентности по масштабированию для различных типов естественных координат // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM – 2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучина. Саратов: Новый ветер. 2013. С. 141 – 145.

### ИНДЕКСЫ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПО МАСШТАБИРОВАНИЮ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ

М.К.Березин<sup>1</sup>, Г.Н.Тен<sup>1</sup>, К.В.Березин<sup>1</sup>, Д.А.Забалуев<sup>1</sup>, В.В.Нечаев<sup>2</sup>, М.Л.Чернавина<sup>1</sup>, В.И.Березин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Россия

Описан алгоритм и созданы программы для автоматизации процесса ввода масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей, вычисляемых в естественных координатах с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности [1].

Для учета симметрии, естественные координаты разбивается на совокупности эквивалентных координат по симметрии, такие совокупности состоят из естественных координат, переходящих друг в друга при операциях симметрии. На основе этих совокупностей строятся координаты симметрии как линейные комбинации координат совокупностей [2]. При масштабировании [3,4] число масштабирующих множителей равно числу введенных естественных координат. Если молекула многоатомная, то число вводимых естественных координат может превышать тысячу, следовательно, нужно вводить тысячу масштабирующих множителей, поэтому процесс ввода масштабирующих множителей требует автоматизации. В предложенном нами алгоритме автоматизации все естественные координаты разделяются на совокупности эквивалентных координат по масштабированию. Все координаты одной совокупности имеют один и тот же масштабирующий множитель, Чтобы разделить естественные координаты на эквивалентные по масштабированию, введены количественные индексы эквивалентности координат по масштабированию для различных типов естественных координат, валентных деформационных и для координат, описывающих неплоские колебания молекул. Формулы и программы для расчетов этих индексов реализованные в приложении Mathcad приведены ниже для различных типов естественных координат:

$$RQ_{1,i} \leftarrow \text{floor} \left( M_a + \frac{Z_a}{4} + M_b + \frac{Z_b}{4} + 1000 \right),$$

$$R\gamma_{1,i} \leftarrow \text{floor} \left( M_a + \frac{Z_a \cdot 3}{2} + M_b + \frac{Z_b \cdot 3}{2} + M_c + \frac{Z_c \cdot 3}{2} + 2000 \right),$$

$$R\beta_{1,i} \leftarrow \text{floor} \left( M_a + \frac{Z_a \cdot 8}{2} + M_b + \frac{Z_b \cdot 8}{2} + M_c + \frac{Z_c \cdot 8}{2} + M_d + \frac{Z_d \cdot 8}{2} + 3000 \right),$$

$$R\gamma_{21,i} \leftarrow \text{floor} \left( M_a + \frac{Z_a \cdot 3}{2} + M_b + \frac{Z_b \cdot 3}{2} + M_c + \frac{Z_c \cdot 3}{2} + 4000 \right),$$

где  $M_a$   $M_b$   $M_c$  - массы атомов, а  $Z_a$   $Z_b$   $Z_c$  -заряды атомов(номера атомов в таблице Менделеева).

Аддитивные слагаемые 2000,3000 и т.д. 7000 и т.д. введены для того что бы количественные критерии эквивалентности не перекрывались между собой. Если количественные индексы эквивалентности у координат совпадает то всем координатам приписывается один и тот же масштабирующий множитель. На основе этих количественных критериев созданы две программы, которые позволяют автоматизировать процесс введения масштабирующих множителей ZMPL1 и ZMNP1 (см. Приложение 1, 2).

Процесс масштабирование носит пошаговый характер. На первом шаге все масштабирующие множители полагаются равными 1, на следующем шаге вычисляются новые масштабирующие множители и для естественных координат, эквивалентных по масштабированию, они оказываются разные и необходимо проводить их усреднение, поэтому на следующем шаге матрица масштабирования содержит усредненные масштабирующие множители. Указанная процедура является не простой, но эффективной и осуществляется с помощью этих 2 программ.

#### Выводы

Описан алгоритм и созданы программы для автоматизации процесса ввода масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей, вычисляемых в естественных координатах с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности .Процесс автоматизации основан на введении количественных индексов эквивалентности

координат по масштабированию для различных типов естественных координат, валентных деформационных и для координат, описывающих неплоские колебания молекул. Созданы две программы для вычисления и усреднения масштабирующих множителей на каждом шаге масштабирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Кон //УФН. 2002. Т.172. №3. С.336 — 348.
2. М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов Колебания молекул. Т. 1,2. — М, Л.: ГИТТЛ, 1949.
3. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, et al. //J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P. 7037-7047.
4. К.В. Березин //Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. №3. С.394-397.

**Приложение 1**

Программа ZMPL1 вычисления масштабирующих множителей для естественных координат, описывающих валентные и деформационные колебания

```
ZMPL1:=
  N ← N1 if N1 ≠ 0
  return 0 otherwise
  M ← MAB
  Z ← submatrix (X0, 1, rows (X0), 2, 2)
  for i ∈ 1.. cols (N)
    R ← N⟨i⟩
    a ← R1
    b ← R2
    RQ1,i ← floor ( Ma +  $\frac{Z_a}{4}$  + Mb +  $\frac{Z_b}{4}$  + 1000 )
  F ← N2 if N2 ≠ 0
  return 0 otherwise
  for i ∈ 1.. cols (F)
    R ← F⟨i⟩
    a ← R1
    b ← R2
    c ← R3
    Rγ1,i ← floor ( Ma +  $\frac{Z_a \cdot 3}{2}$  + Mb +  $\frac{Z_b \cdot 3}{2}$  + Mc +  $\frac{Z_c \cdot 3}{2}$  + 2000 )
  RQγ ← augment (RQ, Rγ)
  for j ∈ 1.. 4
    Cj ← j
  G ← N31 if N31 ≠ 0
  G ← C otherwise
```

Продолжение

```

for i ∈ 1.. cols (G)
    R ← G⟨i⟩
    a ← R1
    b ← R2
    c ← R3
    d ← R4
    Rβ1,i ← floor  $\left( M_a + \frac{Z_a \cdot 8}{2} + M_b + \frac{Z_b \cdot 8}{2} + M_c + \frac{Z_c \cdot 8}{2} + M_d + \frac{Z_d \cdot 8}{2} + 3000 \right)$ 
RQγβ ← augment (RQγ, Rβ) if N31 ≠ 0
RQγβ ← RQγ otherwise
C1 ← submatrix (C, 1, 3, 1, 1)
G1 ← N41 if N41 ≠ 0
G1 ← C1 otherwise
g ←  $\frac{\text{cols}(G1)}{2}$ 
for i ∈ 1.. cols (G1)
    R ← G1⟨i⟩
    a ← R1
    b ← R2
    c ← R3
    Rγ21,i ← floor  $\left( M_a + \frac{Z_a \cdot 3}{2} + M_b + \frac{Z_b \cdot 3}{2} + M_c + \frac{Z_c \cdot 3}{2} + 4000 \right)$  if i ≤ g
    Rγ21,i ← floor  $\left( M_a + \frac{Z_a \cdot 3}{2} + M_b + \frac{Z_b \cdot 3}{2} + M_c + \frac{Z_c \cdot 3}{2} + 5000 \right)$  otherwise
v ←  $\frac{\text{cols}(R\gamma 2)}{2}$ 
for j ∈ 1.. cols (Rγ2)
    if j ≤ v
        U1,2·j-1 ← Rγ21,j
        U
    U1,2·j-2·v ← Rγ21,j otherwise
RQγβγ1 ← augment (RQγβ, U) if N41 ≠ 0
RQγβγ1 ← RQγβ otherwise
return RQγβγ1
    
```

## Приложение 2

Программа ZMNP1 вычисления масштабирующих множителей для естественных координат, описывающих неплоские колебания молекул

ZMNP1:=

```

: F ← N6 if N6 ≠ 0
  return 0 otherwise
  M ← MAB
  Z ← submatrix(X0, 1, rows(X0), 2, 2)
  for i ∈ 1..cols(F)
    R ← F(i)
    a ← R1
    b ← R2
    c ← R3
    d ← R4
    Rχ1,i ← floor  $\left( M_a + \frac{Z_a \cdot 8}{2} + M_b + \frac{Z_b \cdot 8}{2} + M_c + \frac{Z_c \cdot 8}{2} + M_d + \frac{Z_d \cdot 8}{2} + 7000 \right)$ 
  Rχ
  for j ∈ 1..4
    Cj ← j
  G ← N5 if N5 ≠ 0
  G ← C otherwise
  for i ∈ 1..cols(G)
    R ← G(i)
    a ← R1
    b ← R2
    c ← R3
    d ← R4
    Rρ1,i ← floor  $\left( M_a + \frac{Z_a \cdot 8}{2} + M_b + \frac{Z_b \cdot 8}{2} + M_c + \frac{Z_c \cdot 8}{2} + M_d + \frac{Z_d \cdot 8}{2} + 6000 \right)$ 
  Rρχ ← augment(Rρ, Rχ) if N5 ≠ 0
  Rρχ ← Rχ otherwise
  return Rρχ

```

здесь N1-N6-матрицы, содержащие номера атомов, образующих естественную координату MAB и X0-матрицы масс и координат атомов соответственно.

## РАСЧЕТ ПОРЯДКОВ СВЯЗЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ *ab initio* И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

М.К.Березин<sup>1</sup>, Г.Н.Тен<sup>1</sup>, К.В.Березин<sup>1</sup>, Д.А.Забалуев<sup>1</sup>, В.В.Нечаев<sup>2</sup>, М.Л.Чернавина<sup>1</sup>, В.И.Березин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Россия

Описан алгоритм и создана программа для автоматизированного построения матрицы эквивалентности с учетом кратности связей при решении обратной колебательной задачи

### Введение

Решение колебательной задачи для многоатомных молекул методами квантовой механики [1] приводит в силу приближенности самих методов к систематическому завышению вычисленных частот колебаний по отношению к экспериментальным (нулевое приближение). Это влечет за собой необходимость решения обратной колебательной задачи с привлечением методов масштабирования как самих частот [2], так и силовых полей [3] в зависимых естественных координатах (первое приближение). В данной работе обсуждается проблема расчета порядков связей органических молекул с применением квантовых моделей. Описаны алгоритмы и структура разработанных программ, которые необходимы для решения спектральных задач в первом приближении.

### Учет кратности химически связей

В работе [4] нами ведены количественные критерии эквивалентности естественных координат по масштабированию. Эти критерии оказываются одинаковыми для связей различной кратности (одинарных, двойных, тройных) т.к зависят только от масс и зарядов атомов, чтобы учесть кратность связей при масштабировании, необходимо разработать специальный алгоритм. Этот алгоритм основан на использовании данных о ковалентных радиусах, данные о ковалентных радиусах атомов взяты из [5]. Ковалентные радиусы у атомов, образующих кратные связи различны, сумма ковалентных радиусов определяет длину химической связи.

Процедура автоматизированного построения матрицы эквивалентности с учетом кратности связей основана на следующих программах:

1. программа KR построения ковалентных радиусов для одинарных, двойных и тройных связей атомов,
2. программа NKR определения типов связей,
3. программа ZASV построения матрицы порядков связей.

Ниже приведены тексты в формате приложения Mathcad основных программ.

<p>программа KR</p> <pre>KR := for i ∈ 1..3       for j ∈ 1..52         M<sub>i,j</sub> ← 0       M<sup>&lt;1&gt;</sup> ← (4.034)             (0.656)             ( 1 )       M<sup>&lt;5&gt;</sup> ← (0.88)             (0.76)             (0.68)</pre>	<p>1</p> <pre>M<sup>&lt;6&gt;</sup> ← (0.77)         (0.67)         (0.60)       M<sup>&lt;7&gt;</sup> ← (0.70)         (0.61)         (0.55)       M<sup>&lt;8&gt;</sup> ← (0.66)         (0.57)         (0.47)</pre>	<p>2</p> <pre>M<sup>&lt;14&gt;</sup> ← (1.17)         (1.07)         (1.00)       M<sup>&lt;15&gt;</sup> ← (1.10)         (1.00)         (0.93)       M<sup>&lt;16&gt;</sup> ← (1.04)         (0.95)         (0.85)</pre>	<p>3</p> <pre>M<sup>&lt;33&gt;</sup> ← (1.21)         (1.11)         ( 1 )       M<sup>&lt;34&gt;</sup> ← (1.17)         (1.08)         ( 1 )       M<sup>&lt;50&gt;</sup> ← (1.40)         (1.30)         ( 1.2 )</pre>	<p>4</p> <pre>M<sup>&lt;52&gt;</sup> ← (1.37)         (1.28)         (1.18)       RES ← M       return RES</pre>	<p>5</p>
--	--	---	--	--	----------

программа NKR

$X \leftarrow \text{submatrix}(X0, 1, \text{rows}(X0), 3, 5)$ $Q \leftarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 14 \\ 15 \\ 16 \\ 33 \\ 34 \\ 50 \\ 52 \end{pmatrix}$	$B_s \leftarrow 1 \text{ if } e12 = 0$ $B_s \leftarrow 0 \text{ otherwise}$ $W1 \leftarrow KR^{(z1)}$ $W2 \leftarrow KR^{(z2)}$ $W1_3 \leftarrow 0 \text{ if } W2_3 = 0$ $W1_3 \leftarrow W1_3 \text{ otherwise}$ $W2_3 \leftarrow 0 \text{ if } W1_3 = 0$ $W2_3 \leftarrow W2_3 \text{ otherwise}$ $R^{(s)} \leftarrow W1 + W2 \text{ if } B_s = 1$ $R^{(s)} \leftarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ otherwise}$ $R$	$SV \leftarrow N1^{(s)}$ $a \leftarrow SV_1$ $b \leftarrow SV_2$ $L_s \leftarrow \sqrt{(X_{a,1} - X_{b,1})^2 + (X_{a,2} - X_{b,2})^2 + (X_{a,3} - X_{b,3})^2}$ $z1 \leftarrow X0_{a,2}$ $z2 \leftarrow X0_{b,2}$ <p>for <math>i \in 1.. \text{rows}(Q)</math></p> $\begin{cases} F1_i \leftarrow  Q_i - z1  \\ F2_i \leftarrow  Q_i - z2  \end{cases}$ $E1 \leftarrow \text{csort}(F1, 1)$ $E2 \leftarrow \text{csort}(F2, 1)$ $e1 \leftarrow E1_1$ $e2 \leftarrow E2_1$ $e12 \leftarrow e1 - e2$
--	---	---

Из программы KR видно что в ней содержатся данные о ковалентных радиусах 52 элементов таблицы Менделеева, например, для углерода M(6) ковалентный радиус одинарной связи равен 0.77 Å, двойной связи равен 0.67 Å, тройной связи 0.60 Å.

В таблице указаны данные (m1) для водородной связи. Программа NKR вычисляет длины химических связей в молекуле и сравнивает их с ковалентными радиусами для пары атомов образующих эту связь и из этого сравнения устанавливается, что естественная координата соответствующая этой связи имеет определенную кратность и для этой естественной координаты вводится свой масштабирующий множитель. Применение этих двух программ позволяет учитывать кратность химических связей при введении масштабирующих множителей. В основную программу введен управляющий параметр, который позволяет проводить масштабирование с учетом и без учета кратности связей. Если кратность связей не учитывается, то мы получаем максимальное число масштабирующих множителей.

В качестве примера работы процедуры автоматизированного построения матрицы эквивалентности и использования программы ZASV для вычисления порядков связей были вычислены порядки связей в молекуле акридона.

Расчет показал, что в молекуле акридона имеется одна двойная связь C<sub>10</sub>-O<sub>16</sub>, четыре одинарных кольцевых связи-две C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> и C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, зависящие от присутствия атома кислорода O<sub>16</sub>, и две N<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> и N<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>, сопряженные с атомом азота N<sub>9</sub>. Остальные кольцевые связи являются "полупорными" (ароматическими). Полученные выводы полностью соответствуют электронному строению акридона. Всего для акридона вводилось 132 естественные координаты. Полное же число автоматически введенных масштабирующих множителей составило 17. По числу атомов молекула акридона сходна с молекулой антрахинона, показанной на рис.1.

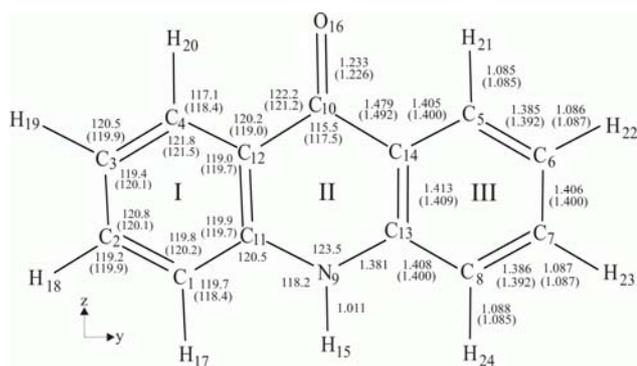


Рис.1. Номера, типы атомов, длины связей (в Å) и углы (в град.) молекул акридона и 9,10-антрахинона (значения приведены в скобках), вычисленные методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

**Выводы**

В работе обсуждается проблема расчета порядков связей органических молекул с применением квантовых моделей. Описаны алгоритмы и структура разработанных программ, которые необходимы для решения спектральных задач в первом приближении.

Описана процедура автоматизированного построения матрицы эквивалентности по масштабированию с учетом кратности связей. В процедуре используются литературные данные о ковалентных радиусах 52 элементов таблицы Менделеева. В качестве примера вычислены порядки связей в молекуле акридона. Анализ результатов расчета показывает, что порядки связей в акридоне полностью соответствуют электронному строению молекулы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.
2. К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривохижина // Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94. №3. с. 398.
3. К.В. Березин // Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94. №3. С. 309-314.
4. М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, и др. Индексы эквивалентности по масштабированию для различных типов естественных координат // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM – 2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучина. Саратов: Новый ветер. 2013. С. 141 – 145.
5. С. Мидзусима. Строение молекул и внутреннее вращение. М.: Иностранная литература. 1957. С.14.

## **РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ И ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГЛИОКСАЛЯ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ**

*М.К.Березин<sup>1</sup>, Г.Н.Тен<sup>1</sup>, К.В.Березин<sup>1</sup>, Д.А.Забалуев<sup>1</sup>, В.В.Нечаев<sup>2</sup>, М.Л.Чернавина<sup>1</sup>, В.И.Березин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

<sup>2</sup>*Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Россия*

Методом DFT-B3LYP / 6-311++G(df,pd) для основного электронного состояния и методом TDFT / 6-311++G(df,pd) для возбужденного электронного состояния вычислены геометрические структуры и частоты нормальных колебаний молекулы глиоксаля в основном и возбужденном электронных состояниях. Результаты расчета находятся в согласии с экспериментальными данными по структуре и оптическим свойствам молекулы, полученными из спектров инфракрасного поглощения (ИК) и комбинационного рассеяния (КР), из спектров, полученных при анализе вращательной структуры 0-0 полосы в электронном спектре поглощения, а так же из спектров резонансной флуоресценции, измеренных для сверхзвуковых газовых струй с применением паров глиоксаля. Результаты расчета и эксперимента находятся в согласии в пределах экспериментальной ошибки для частот колебаний порядка  $30 \text{ см}^{-1}$ , для длин связей порядка  $0.01 \text{ \AA}$ , для валентных углов порядка долей градуса.

**Введение**

Развитие компьютерной техники и теоретических методов квантовой механики, в особенности теории функционала плотности [1], привело к ревизии теоретических обоснований ИК и КР спектров молекулярных соединений, начиная от простых соединений и заканчивая сложными. Прямые квантово-механические расчеты частот нормальных колебаний совместно с методом масштабирования частот [2] в настоящее время позволяют проводить детальную интерпретацию колебательных спектров, а методы масштабирования квантово-механических силовых полей и переносимости масштабирующих множителей (метод Пулаи) [3] обеспечивают получение эффективных силовых полей. Надежность этих методов продемонстрирована на большом числе примеров.

Методы масштабирования квантово-механических силовых полей реализуются в системе естественных колебательных координат и введение масштабирующих множителей зависит от типа используемых координат.

Первоначально для масштабирования вводились локально симметризованные независимые естественные координаты, в последнее же время эффективным оказалось использование зависимых естественных координат.

Наибольшее распространение в практике теоретических расчетов приобрела базовая программа (БП) [4]. В БП, наряду с решением колебательной задачи в системе декартовых колебательных координат, вычисляются также электрооптические параметры для спектров ИК и КР, что позволяет моделировать сами спектры. Результаты этих расчетов представляют собой решение колебательной задачи в нулевом приближении. Однако, нулевое приближение требует определенной эмпирической коррекции. Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. После масштабирования силового поля получается решение колебательной задачи в первом приближении, которое отличается от решения в рамках БП. В связи с этим требуется решение колебательной в естественных координатах и пересчет всех основных характеристик колебательной задачи. В данной работе описан алгоритм перехода от решения колебательной задачи в рамках квантовых моделей с применением БП к решению колебательной задачи в естественных координатах, что позволяет решать колебательную задачу в первом приближении. Выбор в качестве объекта исследования молекулы глиоксаля связан с тем, что глиоксаль имеет широкое практическое применение. Активность глиоксаля по отношению к широкому спектру органических и неорганических соединений обуславливает его широкое применение в нефтегазовой отрасли, кроме этого глиоксаль широко используется в строительной, деревообрабатывающей и фармацевтической промышленности.

#### Структура молекулы глиоксаля

Глиоксаль  $C_2H_2O_2$  имеет связь С-С и допускает существование поворотных изомеров, за счет взаимного поворота групп СНО относительно связи С-С. Для расчета выбран метод DFT-V3LIP с базисным набором 6-311++G(df,pd) для основного электронного состояния и метод TDFT для возбужденного электронного состояния с тем же базисом. Расчет выполнялся по базовой программе (БП). Как показал расчет, минимум энергии по структуре соответствует структуре, принадлежащей к группе симметрии  $C_{2h}$ , имеющей центр симметрии. Так как наличие центра симметрии соответствует транс-изомеру, то транс-структура является преимущественной и она имеет вид (рис.1 а))

Цис- изомер глиоксаля имеет тип симметрии  $C_{2v}$  (рис. 1 б)). По экспериментальным колебательным спектрам можно установить тип изомера глиоксаля. Структура транс-изомера имеет центр симметрии и следовательно существует альтернативный запрет на проявление колебаний в ИК и КР спектрах, а у цис- изомера такого запрета нет.

В таблице 1 вычисленная геометрия сравнивается с экспериментальной [5], сравнение показывает что согласие вычисленных и экспериментальных данных находится в пределах экспериментальной ошибки, которая указана в круглых скобках для экспериментальных значений.



Рис. 1. транс-структура а) и цис-структура б) молекулы глиоксаля

Классификация колебаний по форме колебаний для естественных координат с указанием для каждой частоты преимущественно изменяющихся естественных координат приведена ниже.

Таблица 1.

Геометрические параметры глиоксаля в основном и возбужденном электронных состояниях\*

Связи и углы	Вычисленные	Опытные [5]	Вычисленные	Опытные [5]
	Основное состояние		Возбужденное состояние	
СС	1.5268	1.527(17)	1.4808	1.460(25)
СН	1.1071	1.109(8)	1.1005	1.115(10)
СО	1.2015	1.202(12)	1.2278	1.252(16)
СО	1.2015	1.202(12)	1.2278	1.252(16)
СН	1.1071	1.109(8)	1.1005	1.115(10)
ССН	114.9203	115.5(3)	113.4501	114(4)
ССО	121.5521	121.15(15)	125.0192	123.7(3)
НСО	123.5276	-	121.5307	-
ССО	121.5521	121.15(15)	125.0192	123.7(3)
ССН	114.9203	115.5(3)	113.4501	114(4)
ОСН	123.5276	-	121.5307	-
НССО	0	-	0	-
НССН	3.142(180)	-	3.142(180)	-
ОССО	3.142(180)	-	3.142(180)	-
ОССН	0	-	0	-

\*-длины связей в ангстремах, углы в градусах. Последние четыре угла в таблице представляют собой двугранные углы. Остальные углы являются валентными.

**Для основного электронного состояния**

- 552 см<sup>-1</sup> [β<sub>4</sub> α<sub>2</sub>] валентно-дифрамационное колебание
- 1058 см<sup>-1</sup> [Q β<sub>4</sub> α<sub>1</sub> β<sub>2</sub> β<sub>3</sub>] валентно-дифрамационное колебание
- 1380 см<sup>-1</sup> [β<sub>2</sub> β<sub>3</sub>] валентно-дифрамационное колебание
- 1806 см<sup>-1</sup> [q<sub>2</sub> q<sub>3</sub> β<sub>4</sub> β<sub>4</sub>] валентно-дифрамационное колебание
- 2941 см<sup>-1</sup> [q<sub>1</sub> q<sub>4</sub>] симметричное валентное колебание связей СН
- 127 см<sup>-1</sup> [λ<sub>2</sub> λ<sub>3</sub>] изменение двугранных углов с участием связей СН иСО
- 810 см<sup>-1</sup> [λ<sub>1</sub> λ<sub>4</sub>] изменение двугранных углов с участием связей СН иСО
- 1073 см<sup>-1</sup> [λ<sub>1</sub> λ<sub>4</sub>] изменение двугранных углов с участием связей СН иСО
- 341 см<sup>-1</sup> [α<sub>1</sub> β<sub>3</sub>] деформационное колебание
- 1339 см<sup>-1</sup> [β<sub>1</sub> α<sub>1</sub> β<sub>2</sub> β<sub>3</sub>] деформационное колебание
- 1804 см<sup>-1</sup> [q<sub>2</sub> q<sub>3</sub>] валентно-дифрамационное колебание
- 2938 см<sup>-1</sup> [q<sub>1</sub> q<sub>4</sub>] симметричное валентное колебания связи СН

**Для возбужденного электронного состояния**

- 521 см<sup>-1</sup> [β<sub>4</sub> α<sub>2</sub>] деформационное колебание
- 969 см<sup>-1</sup> [Q β<sub>4</sub> α<sub>2</sub>] валентно-дифрамационное колебание
- 1240 см<sup>-1</sup> [β<sub>1</sub> α<sub>1</sub> β<sub>2</sub> β<sub>3</sub>] деформационное колебание
- 1577 см<sup>-1</sup> [q<sub>2</sub> q<sub>3</sub> α<sub>1</sub> β<sub>3</sub>] валентно-дифрамационное колебание
- 2965 см<sup>-1</sup> [q<sub>1</sub> q<sub>4</sub>] антисимметричное валентное колебание связей СН
- 252 см<sup>-1</sup> [λ<sub>2</sub> λ<sub>3</sub>] изменение двугранных углов с участием связей СН иСО
- 783 см<sup>-1</sup> [λ<sub>1</sub> λ<sub>4</sub>] изменение двугранных углов с участием связей СН иСО
- 388 см<sup>-1</sup> [β<sub>4</sub> α<sub>2</sub>] деформационное колебание
- 1201 см<sup>-1</sup> [α<sub>1</sub> β<sub>3</sub>] деформационное колебание
- 728 см<sup>-1</sup> [λ<sub>1</sub> λ<sub>4</sub>] изменение двугранных углов с участием связей СН иСО
- 1536 см<sup>-1</sup> [q<sub>2</sub> q<sub>3</sub>] валентно- деформационное колебание
- 2964 см<sup>-1</sup> [q<sub>1</sub> q<sub>4</sub>] антисимметричное валентное колебание связей СН

**Выводы**

Для молекулы глиоксаля вычислены геометрические структуры и частоты колебаний молекулы в основном и возбужденном электронных состояниях. Результаты расчета находятся в согласии с экспериментальными данными по структуре и оптическим свойствам молекулы, полученными из спектров инфракрасного поглощения (ИК) и комбинационного рассеяния (КР) из спектров, полученных при анализе вращательной структуры 0-0 полосы в электронном спектре поглощения, а так же из спектров резонансной флуоресценции измеренных для сверхзвуковых

газовых струй с применением паров глиоксаля. Результаты расчета и эксперимента находятся в согласии в пределах экспериментальной ошибки для частот колебаний порядка  $30 \text{ см}^{-1}$ , для длин связей порядка  $0.01 \text{ \AA}$ , для валентных углов порядка долей градуса. Нужно особо отметить, что расчет дает очень высокую точность в оценке длин химических связей субнаноструктур-типа глиоксаля которая составляет сотые доли  $\text{ \AA}$  т.е.  $10^{-10} \text{ см}$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Кон //УФН. 2002. Т.172. №3. С.336 — 348.
2. К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривожижина //Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94. №3. С. 398
3. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, et al. //J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P. 7037-7047.
4. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.
5. John F.Stanton, Jurgen Gauss // Spectrochimica Acta Part A. 1997. Vol. 53. P. 1153-1162.

## ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ

*М.К.Березин<sup>1</sup>, Г.Н.Тен<sup>1</sup>, К.В.Березин<sup>1</sup>, Д.А.Забалуев<sup>1</sup>, В.В.Нечаев<sup>2</sup>, М.Л.Чернавина<sup>1</sup>, В.И.Березин<sup>1</sup>*  
<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*  
<sup>2</sup>*Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Россия*

Рассмотрен оптимальный алгоритм для перехода от решения задач в декартовых координатах, характерный для квантовых методов к решению задач во внутренних (естественных) координатах, характерный для традиционных методов молекулярной спектроскопии. Рассмотрены методы решения обратных спектральных задач с применением шкал для масштабирования частот колебаний в основном электронном состоянии и метод Пулаи для масштабирования квантово-механических силовых полей.

### Введение

Наибольшее распространение в практике теоретических расчетов приобрела базовая программа (БП) [1]. В БП, наряду с решением колебательной задачи в системе декартовых колебательных координат, вычисляются также электрооптические параметры для спектров ИК и КР, что позволяет моделировать сами спектры. Результаты этих расчетов представляют собой решение колебательной задачи в нулевом приближении. Однако, нулевое приближение требует определенной эмпирической коррекции. Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. Наиболее полные обзоры методов коррекции квантово-механических силовых полей (методов решения обратной колебательной задачи) даны в [2,3,4]. Среди них самым распространенным является метод масштабирующих множителей Пулаи [2]. После масштабирования силового поля получается решение колебательной задачи в первом приближении, которое отличается от решения в рамках БП. В связи с этим требуется пересчет всех основных характеристик колебательной задачи. В данной работе описана расширенная структура программы для расчета спектроскопических параметров, а также спектров ИК и КР многоатомных молекул как в нулевом, так и первом приближении.

### Структура и возможности программы

Программа имеет единую систему входных данных, управляющих и контрольных параметров. Она состоит из отдельных связанных между собой программных модулей, что в значительной степени упрощает контроль за ходом вычислений.

Основной модуль для масштабирования по методу Пулаи **AUTOSCALE** выполняет масштабирование квантово-механических силовых полей в зависимых естественных координатах на основе оригинального итерационного метода вычисления масштабирующих множителей [14].

Масштабирование может выполняться при ограниченном числе опытных частот изотопомеров, а также с применением масштабированных частот, вычисляемых с помощью линейной масштабирующей функции [5], учитывающей ангармонические вклады. В последнем случае вычисляются эффективные инвариантные (канонические) силовые поля, которые

оказываются максимально приближенными к реальным. К числу оригинальных следует также отнести метод восстановления симметрии нормальных колебаний в первом приближении без введения координат симметрии. Метод основан на расчете матрицы соотношения частот с помощью декартовых смещений атомов.

Модуль **DISTRIB** вычисляет распределение потенциальной энергии в нормальных колебаниях и устанавливает соотношение частот в ряду изотопомеров.

#### **Состав программы расчета потенциальных функций молекул по методу Пулаи**

1. Ввод исходных матриц  $X_0$ ,  $NK$ ,  $FM$ ,  $MAB$ ,  $MS$  и  $MTS$  соответственно координат атомов, нормальных координат, частот и приведенных масс, масс атомов основной молекулы, масс атомов изотопомеров и обозначений типов симметрии;
2. указать по таблице коэффициентов линейной масштабирующей функции номер базиса  $nb$ , в котором выполнялся расчет по БП;
3. ввести исходные матрицы  $N$  (номеров атомов, образующих естественные координаты) для расчета  $\mathbf{b}$ -векторов в естественных координатах;
4. указать параметр  $TS$ , определяющий масштабирование без учета типов связей или с учетом типов связей;
5. ввести тип используемых опытных частот колебаний, который определяет используются ли масштабированные частоты в качестве опытных, либо используются только опытные частоты, которые следует ввести;
6. указать тип изотопических молекул, для которых проводится одновременно масштабирование. Учитываются все, массы которых введены в матрицу масс атомов  $MS$ , либо учитывается та, номер которой указан;
7. указать число шагов масштабирования  $N$ .

Следует отметить, что при использовании базовых программ, например, [1], нужно иметь в виду, что качество расчета зависит от выбранного квантово-механического метода и базисного набора атомных волновых функций, которые используются в расчете. Наиболее эффективными в настоящее время являются методы теории функционала плотности [6] и, в частности, метод Беке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [7,8]. Этот метод можно применять к большим молекулам, т.к. он снижает требования к компьютерным ресурсам и сокращает временные затраты, которые требуются для проведения расчетов. Как показала расчетная практика, для надежного теоретического предсказания интенсивностей в спектрах КР необходимо применять широкие базисные наборы атомных волновых функций с включением диффузных орбиталей.

Модуль **IndPxyz** рассчитывает интенсивности линий в спектрах ИК в первом приближении. В дополнение к данным из БП, вычисляются также производные от компонент дипольного момента по нормальным координатам, что позволяет интерпретировать поляризационные спектры ИК.

Модуль **InRAMAN** рассчитывает интенсивности линий в спектрах КР в первом приближении. В дополнение к данным из БП, вычисляются также производные от компонент тензора поляризуемости по нормальным координатам, след и анизотропию тензора производных для отдельных нормальных колебаний. Это позволяет, во-первых, вычислять интенсивности линий КР при возбуждении спектра естественным светом (в БП вычисляются интенсивности линий КР при возбуждении спектра поляризованным светом), и, во-вторых, знание этих производных и, в особенности, их знаков позволяет исследовать интерференционные эффекты при подсчете следа и анизотропии тензора, и на их основе объяснять или предсказывать нетипичное распределение интенсивностей в спектрах КР.

Модуль **CONTOUR** автоматически считывает данные из выходных файлов БП и кроме этого выполняет моделирование и визуализацию контуров полос в спектрах ИК и КР многоатомных молекул в нулевом и первом приближении. Модуль позволяет проводить сравнительное моделирование колебательных спектров путем загрузки оцифрованных экспериментальных спектров. Для исследования структуры сложных колебательных полос предусмотрено выделение частотной шкалы в заданном диапазоне и построение контуров

отдельных полос в пределах ширины сложного контура. Эта процедура играет важную роль при анализе колебательных спектров больших молекул, когда из-за высокой плотности частот наблюдаемые полосы оказываются составными. Знание составных частей сложного экспериментального контура позволяет более надежно выполнять отнесение частот фундаментальных колебаний для больших молекул.

К числу приложений к программе относятся модули для расчета обобщенных среднеквадратичных амплитуд колебаний, постоянных колебательно-вращательного взаимодействия - постоянных кориолесова взаимодействия, дефектов инерции и постоянных центробежного искажения в нулевом и первом приближении, а также термодинамических функций и основных термодинамических характеристик межмолекулярных комплексов по данным квантово-механических расчетов.

Как показала расчетная практика с применением программы ряд процедур, требует пояснений и дополнений. В данной работе эти дополнения рассматриваются и они касаются следующих процедур:

1. введения шкал для масштабирования частот с помощью линейной масштабирующей функции;
2. учета симметрии при решении колебательной задачи в естественных координатах;
3. автоматизированного введения масштабирующих множителей;
4. учет кратности химических связей при масштабировании

Рассмотрим отдельно процедуры для введения этих дополнений. В программу введены параметры шкал для оценки частот с помощью линейной масштабирующей функции [5] вида

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

Здесь отношение опытных и вычисленных частот колебаний молекул задается через коэффициенты  $a$ ,  $b$ , которые вычислены в [5] для 24 основных базисов, применяемых в БП. Для этого в программу введена матрица- LMF-матрица коэффициентов  $a$ ,  $b$  линейных масштабирующих функции для 24 базисов.

В первом столбце указан номер базиса, в третьем и четвертом столбцах указаны соответственно коэффициенты  $a$  и  $b$  в линейной масштабирующей функции для этого базиса. Второй нулевой столбец в этой матрице введен для удобства программирования.

Для выбора шкалы в программе нужно указать номер базиса  $nb$  (1,2,..24), который использовался в БП на начальном этапе расчета. Применение шкал позволяет уточнять результаты расчета частот колебаний т.е частоты , вычислены с помощью шкалы оказывается ближе к опытным, что упрощает отнесение опытных частот.

В БП расчет нормальных колебаний выполняется в декартовых колебательных координатах с учетом симметрии, применение декартовых колебательных координат удобно с математической точки зрения и реализуется в БП, однако, традиционные методы расчета колебательных спектров молекул, всегда основывались на использование естественных колебательных координат[9]. Эти координаты являются более наглядными, так как связаны с структурой молекулы и позволяют более надежно решать проблему *Спектр-Структура*, когда из спектров получается дополнительная информация о строении молекулы. В связи с этим была создана программа для решения колебательной задачи в естественных координатах на основе выходных данных из БП. Алгоритм этой программы описан в[10]. Чтобы решить колебательную задачу с учетом симметрии в естественных координатах, нужно вводить координаты симметрии, однако, симметрию можно учесть из данных БП, путем формирования матрицы FM в исходных данных. Матрица FM содержит сведения о частотах и приведенных массах осцилляторов.

Заполнение матрицы FM начинается со второй строки, в которую вводятся частоты колебаний в порядке следования типов симметрии, далее заполняется первая строка, над каждой частотой указывается номер типа симметрии к которому она принадлежит, в третьей строке указываются приведенные массы из БП для частот всех осцилляторов , такая кодировка частот колебаний и типов симметрии позволяет легко учесть алгоритмически симметрию колебаний при

решении колебательной задачи в естественных координатах. Согласно разработанному алгоритму во всех вычисленных матрицах частот и форм колебаний в естественных координатах порядок типов симметрии и частот будет соответствовать указанной кодировке т.е симметрия молекулы будет учитываться полностью без введения координат симметрии.

Структура матрицы FM для молекулы глиоксаля.

1	1	1	1	1	2	3	3	4	4	4	4
$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$	$\omega_6$	$\omega_7$	$\omega_8$	$\omega_9$	$\omega_{10}$	$\omega_{11}$	$\omega_{12}$
$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$\mu_5$	$\mu_6$	$\mu_7$	$\mu_8$	$\mu_9$	$\mu_{10}$	$\mu_{11}$	$\mu_{12}$

LMF-матрица коэффициентов линейной масштабирующей функции

LMF :=

	0	1	2	3
0	1	0	0	1
1	2	0	-8.35	0.9813
2	3	0	-7.16	0.9834
3	4	0	-8.52	0.9872
4	5	0	-8.78	0.9881
5	6	0	-6.66	0.983
6	7	0	-5.84	0.9822
7	8	0	-4.08	0.9813
8	9	0	-4.09	0.9814
9	10	0	-6.26	0.9866
10	11	0	-5.98	0.9854
11	12	0	-5.75	0.9848

Для решения колебательной задачи в естественных координатах дополнительно требуется вычисление матрицы **b**-векторов [9].

В программе реализовано автоматизированное введение масштабирующих множителей и учет кратности химических связей при масштабировании.

Для учета симметрии, естественные координаты разбиваются на совокупности эквивалентов координат по симметрии, такая совокупность состоит из естественных координат переходящих друг в друга при операциях симметрии на основе этих совокупностей строятся координаты симметрии как линейные комбинации координат совокупности[9].

При масштабировании, число масштабирующих множителей, равно числу введенных естественных координат. Если молекула многоатомная, то число вводимых естественных координат может превышать 1000, следовательно, нужно вводить 1000 масштабирующих множителей, поэтому процесс ввода масштабирующих множителей следует автоматизировать[11]. Для этого в [11] все естественные координаты разделяются на совокупности эквивалентных координат по масштабированию все координаты одной совокупности имеют один и тот же масштабирующий множитель, чтобы разделить естественные координаты на эквивалентные по масштабированию, введены количественные индексы эквивалентности координат по масштабированию для различных типов естественных координат, валентных диффамационных и для координат описывающих неплоские колебания молекул. Формулы и программы для расчетов этих индексов приведены в [11] для различных типов естественных координат.

#### Выводы

Рассмотрен оптимальный алгоритм для перехода от решения задач в декартовых координатах, характерный для квантовых методов к решению задач во внутренних (естественных) координатах, характерный для традиционных методов молекулярной спектроскопии. Новый алгоритм позволяет получить более полную информацию для решения фундаментальной задачи

химической физики- (*Спектр-Структура*), когда высокоточные оптические методы позволяют получать высоко точную информацию о структуре биологически активных соединений (витаминов, лекарственных препаратов) имеющих характерный размер не наноструктур порядка 1000 Å, а субнаноструктур с характерным размером порядка 100 Å и меньше.

Рассмотрены методы решения обратных спектральных задач с применением шкал для масштабирования частот колебаний в основном электронном состоянии и метод Пулай для масштабирования квантово-механических силовых полей.

Разработаны алгоритмы и создано ряд программ, которые позволяют расширить возможности основной программы решения колебательной задачи в естественных координатах. Сделано это с целью придать программе сервисный характер. Внесенные в программу дополнения касаются: применения шкал для масштабирования частот, учета симметрии молекулы при решении колебательной задачи в естественных координатах без введения координат симметрии, автоматизированного введения масштабирующих множителей в методе Пулай, учета и оценки порядков связей при масштабировании квантово-механических силовых полей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.
2. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, et al. //J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P. 7037-7047.
3. Ю.Н. Панченко //Известия РАН. Сер. Хим. 1996. №4. С.800-807.
4. К.В. Березин //Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94. №3. С. 309-314.
5. К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривохижина //Оптика и спектроскопия. 2003 Т.94. №2. С. 209-214.
6. В. Кон // УФН. 2002. Т.172. №3. С.336 - 348.
7. A.D. Becke //J.Chem Phys. 2000. Vol .98. №7. P.5648-5652.
8. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr// Phys. Rev. 1988. Vol .37. В №2. P.785-789.
9. М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов Колебания молекул. Т. 1,2. М, Л.: ГИТТЛ, 1949. 1200 с.
10. К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Кириосов и др. Программа расчета масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей. // Проблемы оптической физики. Саратов. Изд."Новый ветер" 2008. с.127-139.
11. М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, Д.А. Забалуев, В.В. Нечаев, В.И. Березин. Индексы эквивалентности по масштабированию для различных типов естественных координат // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM – 2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучина. Саратов: Новый ветер. 2013. С. 141 – 145.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДИМЕРОВ УРАЦИЛ-ЦИТОЗИН

*П.М. Элькин<sup>1</sup>, Н.А. Равчеева, О.В. Пулин, А.М.Лихтер, Д.Д. Кочергина*

*<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия  
Астраханский государственный университет, Россия*

Методом компьютерного моделирования установлено, что проявляющиеся закономерности в характеристиках полос в оптических колебательных спектрах исследуемых молекулярных объектов являются общими для всего класса урациловых и цитозиновых оснований ДНК.

#### Введение

Цитозин (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>OH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) и урацил (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) являются базовыми фрагментами (Рис.) простейших оснований нуклеиновых кислот. Интерпретация колебательных спектров мономеров и димеров соединений, основанная на результатах модельных квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP/6-311G\*\* [1] предложена, к примеру, в публикациях [2-4]. Подтверждено, что механизмом димеризации является сильная водородная связь типа NH---O=C. В димерах урацила может иметь место и слабая водородная связь типа CH---O=C. В данном сообщении мы ограничимся рассмотрением димеров урацил-цитозин с сильной водородной связью.

#### Анализ модельных расчетов и их обсуждение

Оценка колебательных состояний исследуемых молекулярных объектов осуществлена в рамках математической модели

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Для ангармонических констант  $\chi_{sr}$  использовалось соотношение, предложенное в работе [5]. Необходимые для этого значения кубических и квартичных силовых констант заимствованы из публикаций [2-4].

Результаты модельных расчетов представлены в табл. 1 – 3. В двух первых таблицах они сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам мономеров соединений. Имеющееся расхождение в диапазоне выше  $1400 \text{ см}^{-1}$  связано обусловлено межмолекулярным взаимодействием

Димеризация приводит к расхождению полос (дублеты), интерпретированных как валентные ( $\nu_{C=O}$ ) и деформационные ( $\beta_{NH}$ ) колебания связей C=O и NH соответственно. Полосы обладают заметной интенсивностью в ИК и КР спектрах, энергетическая щель между ними может достигать величины  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт, а также заметное различие в интенсивностях полос дают возможность привлекать указанный диапазон для задачи спектральной идентификации димеров урацил-цитозина.

Использовать для спектральной идентификации диапазон ниже  $900 \text{ см}^{-1}$  затруднительно. Большинство полос имеют слабую интенсивность в ИК и КР спектрах. Ряд полос имеют сравнимую по порядку величины интенсивность. В диапазон ниже  $350 \text{ см}^{-1}$ , согласно расчетам попадают крутильные колебания фрагмента  $\text{NH}_2$ , однако к этим результатам надо относиться критически, поскольку в низкочастотном диапазоне сказываются известные недостатки численных методов технологии «Gaussian» [1].

Приведенные в табл. 2 результаты интерпретации валентных и неплоских деформационных колебаний связей NH в димерах цитозин–урацил следует рассматривать как явные признаки спектральной идентификации соединений. Особенно это касается колебаний неплоских деформационных колебаний ( $\rho_{NH}$ ). Полосы, отнесенные к валентным колебаниям этих связей, участвующих в образовании димеров, в реальных условиях проявляются в конденсированном состоянии, обладают существенной шириной, а их использование в задачах спектральной идентификации может встретить затруднение.

### Заключение

Результаты предсказательных модельных квантовых расчетов структуры и спектров димеров урацил-цитозин дают основание утверждать, что проявляющиеся закономерности в характеристиках полос в оптических колебательных спектрах исследуемых молекулярных объектов являются общими для всего класса урациловых и цитозиновых оснований ДНК. Весь набор фундаментальных колебаний можно отнести к колебаниям урацилового и цитозинового фрагментов, к колебаниям связей NH, участвующим в образовании водородных связей. Выявленные закономерности позволяют выявить признаки спектральной идентификации исследуемого класса молекулярных объектов.

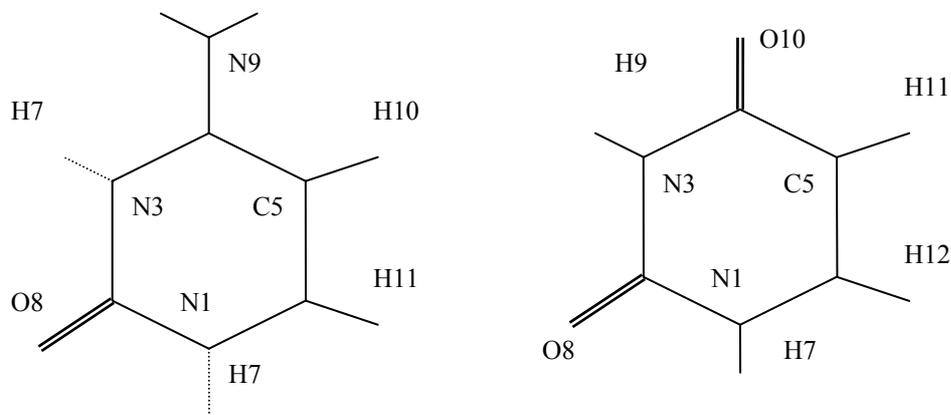


Рис. Молекулярные диаграммы N1, N3 цитозина и урацила

Таблица 1.

Интерпретация колебаний урацилового фрагмента в димерах цитозин-урацил

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$ [6]	$\nu_{\text{анг}}$	8-7;8-7		9-8;7-8		10-7;8-9		9-8;8-7		9-8;8--9		9-10;8-9	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
$Q_{C=O}$	1764	1771	-	-	-	-	544	13	-	-	-	-	538	13
	1741	1723	1704	49	1719	41	-	-	1987	48	2043	39	-	-
	-	1677	-	-	-	-	134	92	-	-	-	-	1749	1.1
$Q, \beta, \gamma$ $\beta_{NH}, Q$	1643	1621	70	10	62	18	22	16	47	8.1	418	7.0	12	13
	-	1524	77	72	-	-	-	-	32	59	-	-	-	-
$\beta_{NH}, \beta$ $\beta_{NH}, \beta, Q$	1472	1454	-	-	135	68	188	26	144	3.7	47	27	144	3.7
	1399	1406	122	3.4	-	-	-	-	126	2.5	12	0.4	16	0.6
$Q, \beta, \beta_{NH}$ $Q, \beta, \beta_{NH}$	1360	1364	35	20	253	9.1	169	14	144	14	14	7.1	99	25
	1217	1223	47	6.0	-	-	-	-	102	3.6	-	-	-	-
$\beta, Q$ $\gamma, Q, \beta_{NH}$	1184	1181	29	24	105	12	85	23	31	23	106	12	84	28
	1073	1061	13	11	5.4	5.6	4.0	6.1	9.0	3.6	2.3	2.2	4.0	5.5
$\gamma, \rho_{C=O}, \chi$ $\gamma, \beta_{C=O}$	950	962	42	9.5	33	5.4	59	10	32	14	46	4.9	99	12
	759	758	35	12	25	13	27	11	31	15	14	21	22	19
$\gamma$ $\beta_{C=O}, \chi$	565	551	12	11	78	5.1	39	5.5	14	12	46	3.4	-	-
	516	517	61	4.8	5.6	3.3	27	3.5	66	5.7	7.2	6.3	36	3.9
$\rho, \rho_{C=O}$	396	399	48	2.6	73	3.3	87	3.7	48	2.8	48	3.3	78	5.1
	804	798	67	0.6	42	1.1	34	1.3	64	0.6	46	1.1	30	1.1

Примечание. Частоты колебаний ( $\nu$ ) в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в спектрах ИК в  $\text{км/моль}$ , в спектрах КР в  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 M.J. Frisch, G.W.Trucks, H.B. Schlegel Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
- 2 П.М. Элькин, М.А. Эрман, В.М. Карташов //Изв. Волг. гос. техн. ун-та. 2012. № 10 (97). Вып. 14. С. 55-63
- 3 М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Е.Ю. Степанович и др. //Вест. Саратов. гос. техн. ун-та. 2013. № 1 (69). С. 74-79
- 4 М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Прикаспийский журнал: управ. и высокие технологии. 2013. № 1 (21). С. 102-110
- 5 Е.А. Эрман, П.М. Элькин, Г.П. Стефанова и др. //Изв. Волг. гос. техн. ун-та. 2012. № 10 (97). Вып. 14.С. 63-67
- 6 S. Yarasi, В.Е. Billinghamurst, G.R. Loppnow // J. Raman Spectroscopy. 2007. Vol. 38. № 9. P.1117-1120.

Таблица 2.

Интерпретация колебаний валентных ( $q_{NH}$ ) и неплоских деформационных ( $\rho_{NH}$ ) колебаний связей NH в димерах цитозин-урацил

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$ [2-6]	Таутомер N1: 7-8;8-7			7-8;8-9			7-10;8-9		
		$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$q_{NH}$	3424-3463	3426	57	72	3467	91	93	3460	100	132
$q_{NH}$	3127-3197	3122	1958	301	3172	1641	268	3126	2035	313
$q_{NH}$	2920-3092	2915	1904	605	3016	1147	472	2973	1155	483
$\rho_{NH}$	890-976	911	123	0.4	934	98	0.1	943	71	0.2
$\rho_{NH}$	839-890	848	14	1.9	845	35	0.8	866	32	1.1
$\rho_{NH}$	669-672	671	49	2.5	-	-	-	-	-	-
$\rho_{NH}$	555-557	-	-	-	554	62	0.9	574	59	0.8
		Таутомер N3:9-8;8-7			9-8;8-9			9-1-;8-9		
$q_{NH}$	3424-3463	3426	55	73	3467	90	86	3458	105	129
$q_{NH--}$	3092-3129	3089	1707	216	3131	1503	203	3083	1880	202
$q_{NH--}$	2851-3092	2878	1783	498	2986	881	506	2942	993	402
$\rho_{NH--}$	890-946	920	127	1.1	940	104	0.1	950	117	0.3
$\rho_{NH--}$	840-897	846	29	0.5	843	48	0.2	865	40	0.3
$\rho_{NH}$	669-672	671	50	2.4	-	-	-	-	-	-
$\rho_{NH}$	555-557	-	-	-	553	66	0.9	579	59	0.8

Таблица 3.

Интерпретация колебаний цитозинового фрагмента в димерах цитозин-урацил

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$ [4]	$\nu_{\text{анг}}$	Димер $N_3$		9-8;8-7		9-8;8-9		9-10;8-9	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
$Q_{C=O}, \gamma, \beta_{NH}$	1730	-	-	-	-	-	295	39	154	82
$Q_{C=O}, \gamma, \beta_{NH}$	-	1678	1505	3.4	685	24	89	17	445	11
$Q, \beta, \beta_{NH}$	1602	1627	962	27	468	8.9	70	20	55	24
$Q, \beta, \beta_{NH}$	1569	1570	16	60	39	24	-	-	-	-
$Q, \beta, \beta_{NH}$	-	1498	-	-	-	-	48	36	212	28
$Q, \beta, \beta_{NH}$	1465	1465	353	13	170	8.5	-	-	-	-
$Q, \beta, \beta_{NH}$	-	1430	84	3.5	4.8	0.8	-	-	-	-
$\beta, Q, \beta_{NH}$	1382	1384	-	-	-	-	154	27	169	11
$\beta, Q, \beta_{NH}$	1340	1342	341	31	187	26	-	-	-	-
$\beta$	1125	1163	7.3	21	5.3	10	9.2	10	7.2	10
$\gamma$	968	943	150	16	60	3.2	45	3.4	-	-
$\gamma, \rho_{C=O}, \chi$	784	795	42	67	18	36	16	38	23	39
$\rho$	717	750	56	0.0	30	0.2	31	0.4	31	0.4
$\gamma, \beta_{C=O}$	-	602	122	11	65	4.4	-	-	-	-
			Димер $N_1$		7-8;7-8		7-8;8-9		7-10;8-9-	
$Q_{C=O}, \gamma$	1730	1678	1700	43	827	36	575	50	1668	2.8
$Q, \beta, \gamma$	1668	1632	1304	17	711	9.1	566	7.6	618	9.3
$Q, \beta, \gamma, \beta_{NH}$	1540	1540	101	54	59	12	82	13	71	16
$\beta_{NH}$	1423	1466	408	33	220	4.9	147	2.3	189	3.2
$\beta, Q$	1461	1450	311	70	123	39	108	8.2	29	67
$\beta, Q$	1340	1330	191	21	84	10	71	10	76	10
$Q, \beta$	1258	1251	32	10	16	8.7	15	9.2	13	8.4
$\beta, Q$	1196	1215	94	22	96	5.5	39	7.3	41	7.9
$\beta, Q$	1083	1106	34	41	10	18	10	16	11	18
$\gamma, Q, \rho$	-	965	85	16	10	10	27	5.9	56	5.9
$Q, \beta, \beta_{NH}$	-	918	54	12	10	4.1	7.5	4.4	8.4	5.2
$\chi, \rho_{C=O}$	784	772	61	46	30	32	30	41	29	42
$\rho, \rho_{CN}, \chi$	749	750	65	2.5	25	0.9	25	0.8	28	1.0
$\gamma$	-	585	68	18	40	8.4	27	6.7	26	7.2
$\gamma, \beta_{C=O}, \chi$	524	535	108	23	77	12	38	11	49	11

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦИТОЗИНА

*П.М. Элькин<sup>1</sup>, Д.Д. Кочергина, О.В. Пулин, А.Р. Гайсина*

*<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия  
Астраханский государственный университет, Россия*

Полученные результаты модельных расчетов дают основание к использованию метода функционала плотности для построения структурно-динамических моделей замещенных цитозина.

### Введение

Замещенные цитозина (Рис.) являются простейшими основаниями ДНК. Изучению колебательных спектров соединений посвящено достаточное количество работ. Сошлемся лишь на публикации [1-4].

Основной проблемой при интерпретации ИК и КР спектров данного класса соединений является, как и всех соединений, содержащих аминогруппу, является поведение инверсионного колебания фрагмента  $CNH_2$ . Попытка оценить указанные колебания в рамках модельных квантовых расчетов сталкивается с трудностями численных методов соответствующих информационных технологий. Для примера сошлемся на публикацию [5]. Отметим только, что в

классическом подходе к описанию колебаний в молекулах, содержащих аминогруппы, инверсионное рассматривается независимо о остальных колебаний.

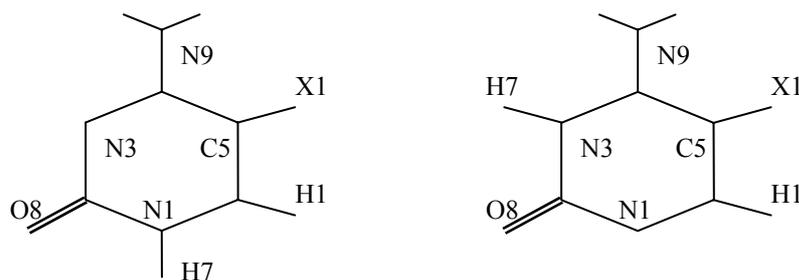


Рис. Молекулярные диаграммы 5-X замещенных N1 и N3 цитозина

Весьма интересным представляется и тот факт, что пирамидоидальная структура фрагмента  $CNH_2$ , согласно модельным расчетам, в ряде случаев может трансформироваться в псевдоплоскую и даже плоскую структуру. В этом случае проблем с описание колебаний фрагмента в рамках квантовых методов не возникает.

В данном сообщении описанная проблема рассмотрена применительно к 5-гидроксицитозинам. В модельных структуры и спектров мономеров и димеров соединения расчетах использован гибридный квантовый метод функционала плотности  $DFT/b3LYP/6-311G^{**}$  [6].

#### Анализ модельных расчетов

В мономерах 5-ОН цитозинах возможны два типа конформеров, что связано с взаимным расположением амино и гидрокси ( $O5H14$ ) фрагментов. Для первого конформера получена следующая оценка двугранных углов указанных фрагментов ( $^\circ$ ):  $D(5,4,9,12)=22, D(5,4,9,13)=170$  и  $D(4,5,10,14)=82, D(6,5,10,14)=-103$  соответственно. Тетраэдричность  $NH_2$  фрагмента определяется валентными углами  $A(4,9,13)=116, A(12,9,13)=118, A(5,10,14) =109$ . Второй конформер характеризуется двугранными углами  $D(6,5,10,14)=0, D(5,4,9,12)=0, D(5,4,9,13)=180$  и валентными углами  $A(4,9,12)=121, A(4,9,13)=118, A(12,9,13)=121$ , что говорит о его принадлежности к группе симметрии  $C_s$ .

Результаты модельных расчетов частот фундаментальных колебаний мономеров и димеров 5-ОН цитозина сопоставлены в Табл.1-3 с имеющимися экспериментальными данными по 5-фторцитозинам [3]. Проблема описания инверсионного колебания ( $\chi_{NH_2}$ ), о которой было сказано выше, сохраняется для конформера 1 (Табл.2). Это касается диапазона  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1.

Интерпретация колебаний фрагментов NH, NH<sub>2</sub>, OH в димерах 5-ОН цитозина

Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [2,3]	Димер 00			Димер 11			Димер 01		
		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
$\varphi_{NH}$	2960	2969	4636	-	3035	4733	-	2973	4066	121
	2894	2905	0.0	1017	2964	0.7	1034	2887	615	904
$\rho_{NH}$	949	955	66	0.4	945	95	0.0	954	61	0.3
	911	876	4.4	6.7	894	0.0	0.6	905	58	1.7
$\varphi_{NH_2}$	3560	-	-	-	3679	133	125	3561	67	62
	3560	3532	110	128	-	-	-	3528	52	64
$\gamma_{NH_2}$	-	-	-	-	3545	200	371	3436	100	186
	-	3415	144	386	-	-	-	3411	68	193
$\gamma_{NH}$	1580	1576	648	2.9	1600	868	4.1	1577	753	3.8
	-	-	-	-	3765	110	311	3641	55	155
$\varphi_{OH}$	3625	3605	112	408	-	-	-	3601	54	207
	-	318	42	4.6	-	-	-	317	17	2.4
$\chi_{OH}$	-	-	-	-	157	209	7.6	161	87	3.8
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Интерпретация колебаний в конформерах мономера 5-ОН цитозина

Форма колебаний	5-Фторцитозин				Конформер 2			Конформер 1			
	$\nu_{\text{эксп}}[\text{см}^{-1}]$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	Форма	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
q <sub>OH</sub>	-	-	-	-	3641	49	154	q <sub>OH</sub>	3591	50	159
q <sub>NH2</sub>	-	3559	68	57	3561	69	53	q <sub>NH2</sub>	3517	51	56
q <sub>NH</sub>	-	3445	60	149	3450	60	144	q <sub>NH</sub>	3441	70	134
q <sub>NH2</sub>	3374	3434	123	117	3435	107	125	q <sub>NH2</sub>	3404	63	146
q	-	3067	2.1	109	3038	10	113	q	3058	3.0	110
Q <sub>C=O,γ</sub>	1679	1737	643	18	1729	670	15	Q <sub>C=O,γ</sub>	1735	690	18
Q,β,γ	1671	1665	194	15	1664	144	22	Q,β,γ	1658	191	13
β <sub>HNH,ρCN</sub>	1565	1580	320	7.6	1578	358	10	β <sub>HNH</sub>	1573	205	8.6
Q,β <sub>NH,β<sub>NH2</sub></sub>	1508	1524	136	22	1529	151	19	Q,β <sub>NH,β<sub>NH2</sub></sub>	1520	145	19
Q,γ,β <sub>CNH</sub>	1472	1468	238	1.8	1476	156	1.7	Q,ρ <sub>CN,β<sub>NH2</sub></sub>	1445	199	2.6
β <sub>NH</sub>	1342	1395	52	7.0	1391	45	9.0	β <sub>NH,Q</sub>	1397	83	5.4
β,β <sub>OH</sub>	1284	1292	53	10	1330	133	5.7	β,β <sub>OH</sub>	1305	23	7.9
γ,ρ <sub>CO</sub>	1238	1242	50	7.9	1271	16	13	β,β <sub>OH</sub>	1245	1.3	0.9
β <sub>OH,Q</sub>	1212	1162	78	8.7	1201	29	6.4	β <sub>OH</sub>	1205	75	24
Q,β <sub>NH</sub>	1123	1142	21	3.2	1154	105	7.5	β <sub>OH,ρ<sub>CO,Q</sub></sub>	1158	137	5.1
β <sub>OH</sub>	-	-	-	-	1114	117	3.8	β,β <sub>NH,β<sub>NH2</sub></sub>	1146	10	1.3
β <sub>CNH,Q</sub>	-	1044	59	2.8	1056	65	4.7	β <sub>CNH,Q</sub>	1062	69	3.8
Q,γ	-	887	9.1	2.4	892	21	3.4	Q,γ	893	7.4	2.9
ρ	-	874	16	2.3	829	21	2.5	ρ	888	16	2.7
γ	-	769	8.2	7.3	780	11	4.2	γ	782	9.2	3.7
ρ <sub>C=O,χ</sub>	-	760	35	0.3	760	33	0.3	ρ <sub>C=O,χ</sub>	765	38	0.3
ρ <sub>CN,χ</sub>	717	729	23	19.2	734	0.6	0.8	ρ <sub>CO,ρ<sub>CN,χ</sub></sub>	732	11	3.9
γ	-	725	1.4	0.9	732	6.8	21	ρ <sub>C=O,ρ<sub>CN,χ</sub></sub>	729	8.9	18
ρ <sub>NH</sub>	634	599	75	0.5	579	56	0.8	ρ <sub>NH</sub>	613	92	0.5
β <sub>C=O,β<sub>CO,β<sub>CN</sub></sub></sub>	609	590	1.0	7.1	592	0.9	8.2	β <sub>C=O,β<sub>CO</sub></sub>	596	1.1	7.8
ρ <sub>NH,χ<sub>NH2</sub></sub>	550	549	0.0	2.1	557	13	1.7	ρ <sub>CO</sub>	555	6.8	2.6
γ,β <sub>CN</sub>	-	526	0.4	3.0	529	1.7	2.6	β <sub>C=O</sub>	527	0.3	2.3
γ	487	473	0.8	4.9	482	1.1	5.2	χ <sub>NH2</sub>	495	142	6.4
β <sub>CO</sub>	416	380	7.3	1.4	377	3.3	0.4	χ <sub>NH2</sub>	475	115	3.5
χ,ρ <sub>NH</sub>	-	377	6.7	0.5	374	5.7	2.1	χ	392	40	1.1
χ,ρ <sub>NH</sub>	-	321	1.7	1.9	333	6.2	0.5	β <sub>CO,β<sub>CN</sub></sub>	379	10	0.5
β <sub>CN,β<sub>CO</sub></sub>	-	-	-	-	309	12	1.1	ρ <sub>CO,χ</sub>	309	12	1.7
χ	-	284	6.2	0.9	205	31	0.0	β <sub>CO,β<sub>CN</sub></sub>	295	1.6	1.0
χ	-	204	40	0.1	134	45	1.3	χ	206	6.8	0.1
χ,χ <sub>OH</sub>	-	118	168	0.2	119	242	2.9	χ <sub>OH</sub>	165	93	1.5
χ	-	92	20	0.5	92	20	0.2	χ	100	7.8	0.4

Примечание. Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИКС в  $\text{км/моль}$ , в СКР в  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Для остальных колебаний циклического фрагмента в 5-Х замещенных цитозина использование факта сдвига полос и различие в интенсивности в ИК и КР спектрах для решения задачи спектральной идентификации конформеров затруднительно.

### Заключение

Полученные результаты модельных расчетов дают основание к использованию метода функционала плотности для построения структурно-динамических моделей замещенных цитозина.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Gunasekaran, S. Seshadri, Muthu. // Indian Joournal of Pure & Applied Physics. 2006. Vol. 44. P.581-586.
2. V.K. Rastogi, M.A. Palafox, K. Lang, et al. // Indian Joournal of Pure & Applied Physics. 2006. Vol. 44. P.553-560.
3. М.Д. Элькин, Н.А. Равчеева, В.Ф. Пулин, и др. // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2012.Саратов. Изд-во "Новый ветер".- С. 106-109

4. М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Прикасп. журнал: управление и высокие технологии. 2013. № 1 (21). С. 102-110.  
 5. М.Д. Элькин, А.М. Лихтер, Н.А. Равчеева и др. //Прикасп. журнал: управление и высокие технологии. 2013. № 3 (23). С. 69-78.

Таблица 3.

Интерпретация колебаний в конформерах димера 5-ОН цитозина

Форма колебаний	V <sub>эксп</sub> [1]	Димер 00			Димер 11			Димер 01		
		V <sub>выч</sub>	ИК	КР	V <sub>выч</sub>	ИК	КР	V <sub>выч</sub>	ИК	КР
Q <sub>C=O</sub>	1679	1675	1873	39	1697	1688	37	1674	1780	38
Q,β,γ	1671	1649	551	21	1682	452	25	1653	499	24
γ <sub>NNH</sub>	1565	1542	161	54	1565	256	42	1543	200	48
Q,β <sub>NH2</sub>	1508	1458	274	91	1499	610	10	1465	710	3.3
Q, β <sub>NH2</sub>	1472	1452	755	34	1487	290	153	1463	261	140
β <sub>NH</sub>	1342	1316	53	44	1361	366	29	1331	208	34
β <sub>OH,β</sub>	1284	1261	12	8.0	1292	0.6	39	1268	5.0	23
β <sub>OH,β</sub>	1238	1224	78	44	1233	79	4.1	1221	82	25
β <sub>OH,β</sub>	-	1207	92	10	1221	47	18	1208	71	15
β <sub>OH,β</sub>	1123	1149	286	10	1135	448	16	1138	359	13
β <sub>NH,β</sub>	-	1086	62	4.3	1093	49	5.2	1085	56	4.7
β <sub>NH2</sub>	-	918	45	15	924	75	18	918	56	17
Q,β	-	789	162	4.9	791	203	5.5	788	182	5.1
Q,γ	-	746	64	56	752	34	57	747	50	56
γ	590	608	3.1	29	608	5.5	32	606	4.2	31
γ,βC=O	-	543	13	8.5	549	31	13	544	20	10
γ	-	497	32	8.6	496	50	7.5	496	39	8.3
β <sub>CO</sub>	-	298	8.5	2.3	306	28	2.5	301	17	2.4
β <sub>CN</sub>	-	137	4.3	0.6	138	65	0.5	139	59	0.6
ρ	-	910	80	2.4	857	64	7.4	865	38	6.5
ρ <sub>C=O</sub>	-	770	49	0.6	770	43	0.4	767	46	0.5
ρ <sub>C=O,χ</sub>	-	725	19	3.9	732	5.6	1.5	726	13	2.8
ρ <sub>CN</sub>	-	219	6.7	0.1	221	14	0.1	220	12	0.1

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ УРАЦИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

П.М. Элькин<sup>1</sup>, А.А. Попов, В.Ф. Пулин, В.М. Карташов, О.Н. Гречухина

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия

Астраханский филиал Академии водного транспорта, Россия

Показано, влияние карбоксильной группы на силовое поле урацилового цикла носит локальный характер, что позволяет выявить общие закономерности в поведении полос урацилового фрагмента при монозамещении атома водорода связей СН и NH молекулярными фрагментами ρс различными электронно-донорными свойствами.

### Введение

В данном сообщении предлагается предсказательная интерпретация спектра фундаментальных колебаний конформеров карбоксизамещенных урацила (КУ), основанная на модельных квантовых расчетах параметров адиабатического потенциала соединений.

Обоснованием достоверности предлагаемой интерпретации является тот факт, что параметры структурно-динамических моделей монозамещенных урацила (X=F, Cl, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH) [1-4], построенные в рамках гибридного квантового метода функционала плотности DFT/b3LYP [5] хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что влияние заместителя на силовое поле пиримидинового кольца носит локальный характер, а весь набор фундаментальных колебаний условно можно разделить на две части. Первая часть связана с колебаниями урацилового фрагмента, вторая относится к колебаниям заместителя.

Проявляется и специфика колебаний самого заместителя, что следует использовать в задачах их спектральной идентификации. Сказанное касается и карбоксильного фрагмента ( $X=COOH$ ) [6-8].

#### Обсуждение результатов модельных расчетов

Оптимизация геометрии КУ осуществлялась для каждого из четырех возможных конформеров (см. Рис). В конформерах K1 и K2 двугранный угол карбоксильного фрагмента  $D(H_{15}O_{14}C_XO_{13})$  в исходной модельной конфигурации предполагался равным нулю, в конформерах K3 и K4 –  $180^\circ$ .

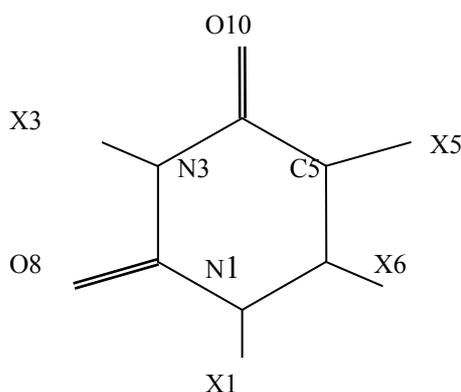


Рис. Молекулярная диаграмма метилурацилов ( $X=H, COOH$ )

Критерием достоверности модельных расчетов конформационной структуры мономеров КУ являлось воспроизведение низкочастотных крутильных колебаний (типа  $\chi$ ) связей урацилового цикла и карбоксильного фрагмента относительно плоскости урацилового кольца. Такой подход дает возможность смоделировать равновесную конфигурацию КУ, оценить частоты крутильных колебаний, определить наличие внутримолекулярной водородной связи, образованной атомом водорода ( $H_{15}$ ) карбоксильного фрагмента и атомом кислорода связей  $C_2=O_8$  и  $C_4=O_{10}$ .

Полученные результаты оптимизации геометрии дают основание предполагать, что симметрией  $C_s$  обладают конформеры K1, K2, K4 1-КУ и 5-КУ, K1 и K2 6-КУ. Сильная внутримолекулярная водородная связь имеет место для конформера K4 1-КУ ( $R(8,15) \sim 1.61 \text{ \AA}$ ), K3 и K4 3-КУ ( $R(15,8) \sim 1.65 \text{ \AA}$  и  $R(15,10) \sim 1.60 \text{ \AA}$ ), K4 5-КУ ( $R(15,10) \sim 1.78 \text{ \AA}$ ). Подтверждением данного факта служит характер поведения полос, интерпретированных как валентное ( $\nu_{OH}$ ), деформационное ( $\beta_{OH}$ ) и крутильное ( $\chi_{OH}$ ) колебание гидроксильного фрагмента OH (см. табл 1-2). Следует считать надежными признаками спектральной идентификации конформеров в мономере КУ.

Как следует из проведенных модельных расчетов, некомпланарность атомов карбоксильного фрагмента, определяемого двугранным углом  $D(H_{15}O_{14}C_NO_{13})$  может достигать величины  $\sim 17^\circ$ .

Имеет место на рушение компланарности урацилового фрагмента. Для атомов шестичленного цикла оно не превышает величины  $\sim 3^\circ$ . Некопланарность связей  $C=O$  и  $NH$ , соседних с карбоксильной группой, достигает величины  $\sim 8^\circ$ .

Для оценки энергий колебательных состояний использовалось известное соотношение, представляющее ряд по наборам квантовых чисел  $n_s$  колебательного состояния

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Для расчета ангармонических констант  $\chi_{sr}$  использованы соотношения, предложенные в публикации [10]. Результаты представлены в таблицах 1-2. Полосы, не представляющие интерес для задачи спектральной идентификации КУ ввиду их слабой интенсивности в ИК и КР спектрах или характеристичные по частоте, форме колебаний и интенсивности.

Весь набор фундаментальных колебаний разбит на две группы. В первую входят колебания, характеристические по частоте для монозамещенных- урацила. При образовании димеров

соединений положение полос указанных колебаний, как следует из модельных расчетов [3-6], смещается на величину не более  $30 \text{ см}^{-1}$ , а их использование для задачи спектральной идентификации соединений в конденсированном состоянии связано с существенным различием в ИК интенсивностях в диапазоне  $\sim 1500\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1.

Интерпретация первой группы колебаний в карбоксиурацилах

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [3]	$\nu_{\text{ант}}$	К1		К2		К3		К4	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
<b>1-карбоксиурацил</b>										
Q, $\beta$ , $\gamma$	1644	1627	103	27	65	29	94	27	48	30
$\beta_{\text{NH}}$ , $\beta$	1386	1377	76	6.9	187	10	106	8.7	229	24
Q, $\beta_{\text{C=O}}$ , $\gamma$	1320	1320	220	13	198	9.5	166	8.2	-	-
Q, $\beta$	1224	1260	87	22	238	12	144	12	221	9.0
Q, $\beta$	1188	1182	111	31	188	31	69	27	150	32
Q, $\beta$ , $\gamma$	-	1110	44	3.7	25	6.5	31	1.7	24	0.7
$\nu_{\text{CO}}$ , $\gamma$ ,Q, $\beta$	1027	1046	68	1.9	103	0.5	25	1.6	101	0.4
$\nu_{\text{CC}}$ , $\nu_{\text{C=O}}$	773	773	90	0.1	92	0.3	25	4.6	54	0.2
<b>3-карбоксиурацил</b>										
Q, $\beta$ , $\gamma$	1648	1635	83	20	-	-	121	24	2.9	7.7
$\beta_{\text{NH}}$ ,Q	1471	1463	84	8.5	-	-	12	9.2	111	5.9
$\beta$ , $\beta_{\text{NH}}$	1398	1370	47	2.5	-	-	18	6.2	28	
Q, $\beta$ , $\gamma$	1349	1336	142	7.1	-	-	469	7.1	227	4.5
$\beta_{\text{OH}}$ , $\nu_{\text{CC}}$	-	1321	140	3.9	-	-	-	-	-	-
$\nu_{\text{CO}}$ , $\beta$	1212	1171	-	-	-	-	145	7.5	183	10
Q, $\beta$ , $\gamma$	1121	1120	-	-	-	-	91	8.1	25	1.5
$\gamma$ ,Q	-	807	7.1	3.6	-	-	19	4.1	49	1.2
$\rho$ , $\chi$	-	794	51	1.0	-	-	123	1.2	8.5	5.3
$\rho_{\text{C=O}}$ , $\chi$	-	705	53	19	-	-	23	2.3	13	0.3
<b>5-карбоксиурацил</b>										
Q, $\beta$ , $\gamma$	1667	1608	162	49	238	79	136	45	141	48
$\beta_{\text{NH}}$ ,Q	1458	1463	174	18	91	9.3	135	151	100	12
$\beta_{\text{NH}}$ ,Q	1387	1378	89	0.1	162	3.7	36	0.7	160	2.3
$\beta_{\text{NH}}$ ,Q	1366	1364	164	5.6	48	9.2	181	2.8	2.9	3.5
$\beta$ , $\beta_{\text{OH}}$	-	1337	43	5.4	57	2.8	-	-	-	-
$\beta$ ,Q	1330	1308	29	8.5	108	14	49	16	76	14
-	-	1270	-	-	-	-	354	13	-	-
Q, $\beta_{\text{C=O}}$	1118	1123	99	5.0	206	6.1	3.3	2.3	56	3.6
$\nu_{\text{CO}}$ , $\gamma$	-	1020	154	6.6			101	4.3	-	-
<b>6-карбоксиурацил</b>										
Q, $\gamma$ , $\beta$	1645	1617	14	87	44	65	11	66	52	52
$\beta_{\text{NH7}}$ ,Q	1499	1476	152	8.8	91	11	-	-	91	11
-	-	1452	-	-	-	-	113	10	-	-
Q, $\gamma$ , $\beta_{\text{NH}}$	1354	1353	803	0.1	203	10	166	0.7	139	0.1
$\beta_{\text{OH}}$ , $\nu_{\text{CO}}$	1347	1340	233	9.7	95	0.1	-	-	-	-
$\beta_{\text{NH}}$ , $\beta$ , $\beta_{\text{OH}}$	1314	1308	-	-	-	-	-	-	399	11
$\beta$ , $\beta_{\text{NH}}$	-	1285	-	-	-	-	173	6.0	-	-
$\beta$ , $\beta_{\text{NH}}$ , $\beta_{\text{OH}}$	-	1268	1.8	0.3	14	3.8	462	6.0	201	5.8
Q, $\beta$	1212	1178	87	22	45	36	23	24	61	34
$\nu_{\text{CO}}$ , $\beta_{\text{OH}}$	1170	1144	338	6.6	296	3.5	10	4.6	1.8	3.3
$\gamma$	1007	990	32	1.0	12	1.5	35	0.9	17	1.2
$\gamma$ , $\beta_{\text{C=O}}$	-	370	-	-	-	-	46	2.6	29	1.2

Во вторую группу входят валентные и неплоские (крутильные) колебания связей NH и C=O, OH. Эти связи участвуют в образовании димеров соединений двух типов. Первый тип связан

с образованием водородных связей  $C=O\cdots HN$ , второй соответствует тому, что имеет место в димерах карбоновых кислот [7-9], где водородную связь образуют атомы кислорода и водорода карбоксильных групп мономеров ( $C=O\cdots OH$ ).

Таблица 2.

Интерпретация второй группы колебаний в карбоксиурацилах

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [6-8]	$\nu_{\text{анг}}$	К1		К2		К3		К4	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
1-карбоксиурацил										
$\nu_{OH}$	3570	3603	136	124	125	135	59	48	-	-
	-	3044	-	-	-	-	-	-	572	24
$\nu_{C=O\gamma}$	-	1859	-	-	-	-	549	29	-	-
	-	1833	797	34	709	3.8	-	-	477	15
$\beta_{OH}, \nu_{CC}, Q$	-	1451	-	-	-	-	-	-	617	2.6
	-	1369	-	-	157	2.0	-	-	-	-
	-	1330	155	3.2	-	-	-	-	-	-
	-	1233	-	-	-	-	606	3.4	-	-
$\gamma_{OCO}$	-	1146	502	1.0	169	2.1	157	2.7	-	-
	-	582	84	0.3	89	0.5	25	0.6	10	1.1
$\chi_{OH}$	-	846	-	-	-	-	-	-	112	0.7
	-	590	-	-	87	5.2	-	-	-	-
	-	539	95	5.0	-	-	-	-	-	-
$\nu_{C=O\delta}$	-	492	-	-	-	-	111	1.7	-	-
	-	1685	-	-	-	-	-	-	589	4.5
3-карбоксиурацил										
$\nu_{OH}$	3563	3580	94	134	-	-	-	-	-	-
	-	3177	-	-	-	-	458	27	-	-
$\beta_{OH}$	-	3046	-	-	-	-	-	-	610	38
	-	1434	-	-	-	-	312	4.8	512	5.8
$\gamma_{OCO}, \gamma$	-	1166	397	14	-	-	-	-	-	-
	-	700	-	-	-	-	28	8.0	48	6.2
$\chi_{OH}$	-	580	51	6.2	-	-	-	-	-	-
	595	844	-	-	-	-	-	-	111	0.8
	-	788	-	-	-	-	42	2.2	-	-
$\nu_{C=O\delta}$	-	597	109	2.1	-	-	-	-	-	-
	-	1760	314	19	-	-	167	32	183	14
$\nu_{C=O10}$	1744	1713	733	27	-	-	-	-	-	-
	1697	1658	-	-	-	-	533	8.1	561	-
5-карбоксиурацил										
$\nu_{OH}$	3582	3620	-	-	-	-	35	48	-	-
		3578	95	139	89	149	-	-	-	-
$\beta_{OH}$	-	3278	-	-	-	-	-	-	361	33
	-	1412	-	-	-	-	-	-	430	7.7
$\gamma_{OCO}$	-	1189	85	16	39	12	44	2.9	-	-
	630	582	81	0.5	82	0.2	42	1.1	9.9	1.7
$\chi_{OH}$	560	793	-	-	-	-	-	-	135	0.3
		594	-	-	96	4.6	-	-	-	-
		548	71	7.4	-	-	-	-	-	-
		488	-	-	-	-	84	2.0	-	-
$\nu_{C=O\delta}$	1769	1769	1060	3.2	-	-	814	8.6	550	10
	-	1752	-	-	669	22	-	-	-	-
$\nu_{C=O10}$	1738	1725	50	25	266	22	266	21	-	-
	-	1673	-	-	-	-	-	-	578	45

Общие закономерности в поведении частот фундаментальных колебаний валентных и неплюских (крутильных) колебаний связей NH и C=O, OH при образовании димеров 5- и 6-карбоксы замещенных урацила те же, что место для димеров урацила и карбоновых кислот. Полосы валентных колебаний смещаются в длинноволновый диапазон на величину  $\sim 350 \text{ см}^{-1}$ . Полосы, отнесенные к неплюским деформационным колебаниям связей NH и крутильным колебаниям связей OH смещаются в коротковолновый диапазон на величину  $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ . Как показано в работах [3-10] спектральные характеристики полос неплюских колебаний являются надежными признаками идентификации димеров урацила и карбоновых кислот. Более подробное представление результатов модельных расчетов димеров урацилкарбоновых кислот требует отдельной публикации.

### Заключение

Представленные результаты дают основание сделать вывод. Метод функционала плотности (DFT/b3LYP) можно использовать в достоверных предсказательных расчетах структуры и колебательных спектров замещенных урацила для интерпретации фундаментальных колебаний и выявления признаков спектральной идентификации.

Показано, влияние карбоксильной группы на силовое поле урацилового цикла носит локальный характер, что позволяет выявить общие закономерности в поведении полос урацилового фрагмента при монозамещении атома водорода связей CH и NH молекулярными фрагментами с различными электронно-донорными свойствами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П.М. Элькин, М.А. Эрман, О.В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73. № 4. С. 431-436.
2. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н. Гречухина // Изв. Сарат. у-та. Нов. Сер. Физика. 2008. Т.8. Вып.2. С.25-29.
3. П.М. Элькин, М.А. Эрман, В.М. Карташов // Изв. Волг. гос. тех. ун-та. 2012. №10 (97). С. 55-62.
4. Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, А.М. Лихтер и др. // Естественные науки. 2012. №2. С.220-227.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel Gaussian 03. Revision B.03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2003.
6. М.Д. Элькин, Т.А. Шальнова, В.Ф. Пулин и др. // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2009. № 1 (37). С.109-114
7. М.Д. Элькин, Д.М. Нуралиева, А.М. Лихтер и др. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2010. № 3 (11). С. 35 - 40
8. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Изв Сарат. гос. ун-та. Нов. сер. Физика. 2011. Т. 11. Вып. 1. С. 20-25.
9. Z.G. Chang, D.N. Ting, Y.C. Tan, et al. // J. Mo. J. Mol. Struct. 2007. Vol. 826. P.64-67.
10. M. Wysokinsky, K. Helios, L. Lapinsky, et al. // Vibrational spectroscopy. 2013. Vol. 64. P.108-118.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ КОНФОРМЕРОВ ЛЮТКАЛИНА

*И.Т. Шагаутдинова<sup>1</sup>, Д.М. Нуралиева<sup>1</sup>, М.Д. Элькин<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Астраханский государственный университет, Россия*

*<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия*

Результаты проведенного теоретического исследования параметров адиабатического потенциала конформеров люткалина, сопоставление модельных расчетов колебательных состояний соединения с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам дают основание для использования метода функционала плотности для достоверных оценок параметров адиабатического потенциала флавоноидов и построения на их основе структурно-динамических моделей указанного класса соединений.

### Введение

Данное сообщение является естественным продолжением исследования о связи структуры и колебательных спектров группы известных соединений, содержащихся в высших растениях – флавоноидов [1-6]. Речь пойдет о молекуле люткалина (Рис.1).

Принято считать, что все основные физико-химические свойства вещества определяет адиабатический потенциал составляющих его молекул. Оценка параметров адиабатического потенциала является одной из приоритетных задач нового научного направления – молекулярного

моделирования, как составной части решения фундаментальной научной проблемы, известной под названием «Свойства-Структура-Спектр».

Возможность достоверного теоретического исследования параметров адиабатического потенциала предоставляют современные квантовые методы анализа электронной структуры молекулярных объектов, программно реализованные в виде сервисных информационных технологий. В их числе известный программный продукт «Gaussian» [7].

В данном сообщении представлены результаты моделирования геометрической структуры и колебательных состояний мономера молекулы крезина в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [7].

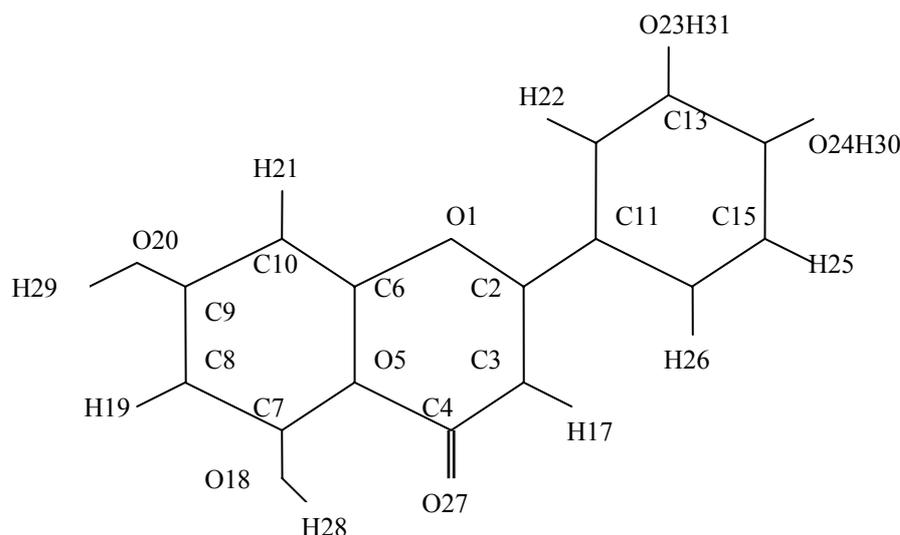


Рис. 1. Молекулярная диаграмма люткалина  $C_{15}O_5H_{10}$  (тетрагидроксифлавонол)

### Анализ результатов модельных расчетов

Оптимизация геометрии люткалина проведена в рамках той же схемы, что и для молекул кризина [2] и апигинина [1]. Молекулы имеют общий фрагмент из сопряженных циклов. Для конформеров  $0i; ik$  ( $i, j, k = 0, 1$ ) имеет место внутримолекулярная водородная связь  $R_{O-H} \sim 1.7 \text{ \AA}$ , что явно проявляется в смещении полос, интерпретированных как валентные ( $\nu_{OH}$ ) и крутильные ( $\chi_{OH}$ ) колебания связи  $O_{18}H_{28}$ . Здесь и ниже принято обозначение для положения гидроксильной группы относительно кольцевых фрагментов, при котором индекс ноль соответствует двугранному углу  $D(OHCC)$  с меньшим номером последнего атома углерода.

Теоретическая оценка положения полос в колебательном спектре соединения осуществлялась с помощью известного соотношения

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Явный вид ангармонических констант  $\chi_{sr}$  и оценочные значения ангармонических силовых констант ( $F_{srt}$  и  $F_{srtv}$ ) для связей  $OH$  заимствованы из публикаций [1-6].

Предлагаемая интерпретация колебательных спектров люткалина представлена в табл. 1-6. Для колебаний, щель между которыми менее  $20 \text{ см}^{-1}$  может иметь место перераспределение интенсивностей при переходе от конформера к конформеру, поэтому они представлены одной полосой с усредненной частотой и суммарной интенсивностью.

Характер поведения частот фундаментальных колебаний фрагмента с сопряженными циклами в люткалине соответствует таковому в кризине и апигинине. Этот факт подтверждают приведенные результаты.

Полосы в диапазоне  $1650-1600 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к валентным колебаниям связей бензольного и сопряженного цикла являются характеристическими по всем спектральным параметрам.

Для ряда колебаний в диапазоне 1600-1100 см<sup>-1</sup> отделить по форме деформационные колебания связей *CH* и *OH* бензольного и сопряженных фрагментов люткалина затруднительно.

Имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам люткалина весьма ограничены [8], поэтому приведенные результаты интерпретации спектра фундаментальных колебаний люткалина следует рассматривать как предсказательные. Следует отметить, что использование в модельных расчетах базисов, учитывающих диффузионные эффекты атомных орбиталей, например базис 6-311+G\*\* [7], приводит к оценке смещения положения полос крутильных колебаний ( $\chi_{OH}$ ) гидроксильного фрагмента в длинноволновый диапазон до величины ~ 40 см<sup>-1</sup>. На интерпретацию колебательного спектра конформеров люткалина выбор базиса принципиального значения не имеет.

### Заключение

Результаты проведенного теоретического исследования параметров адиабатического потенциала конформеров люткалина, сопоставление модельных расчетов колебательных состояний соединения с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам дают основание для использования метода функционала плотности для достоверных оценок параметров адиабатического потенциала флавоноидов и построения на их основе структурно-динамических моделей указанного класса соединений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П.М. Элькин, И.Т. Шагаутдинова, О.В. Пулин и др. // Проблемы оптической физики и биофотоники SFM-2012. С. 98-102.
2. Е.А. Джалмухамбетова, Д.М.Нуралиева, И.Т. Шагаутдинова, и др. // Проблемы оптической физики и биофотоники SFM-2012. С. 116-120.
3. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, А.М. Лихтер, и др. //Естественные науки. 2012. № 4 (41). С.133 - 140
4. Элькин М.Д., Шагаутдинова И.Т., Нуралиева Д.М. и др. //Естественные науки. 2012. № 3 (40). С.240 - 244
5. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105-111
6. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 111-118
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Pittsburg PA.: Gaussian Inc. 2003.
8. C. Corredor, T. Teslova, M.V. Canamares et al. // Vibrational spectroscopy. 2009.Vol.49. P.190-195.

Таблица 1.

Интерпретация валентных ( $\nu$ ) и крутильных ( $\chi$ ) колебаний гидроксильных фрагментов конформеров люткалина

Форма колеб	00			01			10			11		
	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
q28	3111	417	133	3139	431	160	3690	59	184	3680	68	189
q29	3694	125*	150**	3696	65	120	3698	85	171	3696	66	116
$\chi$ 28	870	112	0.8	862	110	1.1	392	65	3.1	414	128	3.4
$\chi$ 29	377	112	3.2	357	110	2.7	338	95	4.2	357	130**	2.4
q30	3646	146	190	3694	123	270	3694	95*	294*	3709	125	260
q31	3712	74	92	3699	57	120	3698	53	140*	3658	121	98
$\chi$ 30	458	50	3.1	361	92	2.8	359	110*	2.2	234	92	0.2
$\chi$ 31	200	133	3.1	315	66	2.3	317	56*	2.3	417	71	1.3

**Примечание.** Частоты колебаний в см<sup>-1</sup>, интенсивности в ИКС в км/моль, в СКР в Å<sup>4</sup>/а.е.м.

Таблица 2.

Интерпретация валентных колебаний циклических фрагментов конформеров люткалина

$\nu_{\text{выч}}$	ИК		КР		ИК		КР		ИК		КР	
	00;00	00;10	00;11	01;00	01;11	01;01	11;11	11;00	11;10	10;00	10;11	10;10
	1606	773	1072	825	1402	774	1196	632	1018	679	1177	778
1580	253	1316	180	933	188	970	351	1363	230	970	180	879
1620	625	1540	567	1433	732	1891	602	1518	615	1569	717	1796
1590	189	448	317	804	120	284	245	778	161	468	97	438

Таблица 3.

Интерпретация колебаний конформеров люткалина (группа 1)

Форма колебан	V <sub>эксп</sub> [ ]	V <sub>выч</sub>	Максим		00;00		00;01		00;11	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
β	1502	1520	132	43	1.0	0.3	0.7	1.0	0.5	1.0
Q,β <sub>ОН</sub> ,β	-	1423	108	53	0.2	0.8	1.0	1.0	0.4	1.0
Q,β	1373	1382	184	296	0.8	1.0	0.7	0.6	1.0	0.6
β,β <sub>ОН</sub>	-	1349	442	129	0.9	1.0	1.0	0.5	0.1	0.2
β,β <sub>ОН</sub>	-	1329	121	44	0.1	0.2	0.2	0.8	1.0	1.0
β,Q	1304	1298	465	402	0.7	0.9	0.6	0.9	1.0	1.0
β	1270	1271	199	69	1.0	1.0	0.5	0.9	0.4	0.7
β	-	1254	146	140	0.7	0.5	1.0	0.7	0.9	1.0
β <sub>ОН</sub>	-	1197	211	454	1.0	1.0	0.1	0.8	0.3	0.0
β,β <sub>ОН</sub>	-	1175	563	279	0.1	0.1	1.0	0.1	0.1	1.0
β <sub>ОН</sub> ,β	1131	1146	438	32	1.0	1.0	0.6	0.4	0.7	0.6
β <sub>ОН</sub> ,β	-	1113	246	60	0.1	0.4	0.4	0.8	1.0	1.0
β <sub>ОН</sub> ,β,γ <sub>СС</sub>	-	1092	161	18	1.0	0.8	0.6	0.6	0.5	1.0
β,γ	1002	1023	56	5	0.6	1.0	0.6	0.9	1.0	0.4
γ,ρ	842	841	86	6	1.0	1.0	0.9	0.8	0.5	0.7
χ,ρ,Q,γ	789	783	132	54	0.7	1.0	0.7	1.0	1.0	0.9
γ	607	593	53	22	0.7	1.0	0.3	0.9	1.0	1.0
γ	596	560	45	10	0.5	0.8	1.0	1.0	0.6	0.8
β <sub>СО</sub>		341	54	5	0.7	1.0	1.0	0.9	0.4	1.0

Таблица 4.

Интерпретация колебаний конформеров лутеалина (группа 2)

Форма колебан	V <sub>эксп</sub> [1]	V <sub>выч</sub>	Максим		01;00		01;11		01;01	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
β,Q	-	1520	168	42	1.0	0.3	0.8	0.7	0.7	1.0
Q,β <sub>ОН</sub>	1373	1384	77	331	0.8	1.0	1.0	0.7	0.9	0.7
Q,β <sub>ОН</sub>	-	1359	312	213	0.0	0.0	0.9	0.7	1.0	1.0
β <sub>ОН</sub>	-	1339	455	136	1.0	1.0	0.3	0.3	0.4	0.5
β,β <sub>ОН</sub>	1304	1317	40	41	0.5	0.1	1.0	0.6	0.6	1.0
β,γ	1270	1275	135	77	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
β		1258	304	163	1.0	0.8	0.7	1.0	0.3	0.5
β	1224	1231	206	29	0.7	0.3	1.0	1.0	0.9	0.5
Q <sub>С-С</sub>		1196	237	439	1.0	1.0	0.3	0.6	0.1	0.8
β <sub>ОН</sub> ,β		1170	617	57	0.1	0.7	0.1	0.4	1.0	1.0
β,β <sub>ОН</sub>	1131	1148	390	21	1.0	1.0	0.7	0.5	0.6	0.2
γ,β <sub>ОН</sub>	-	1112	235	59	0.1	0.4	1.0	1.0	0.4	0.7
Q,β	-	1092	128	20	1.0	0.9	0.3	1.0	0.6	0.7
γ,γγ	1002	1022	61	5.0	0.7	1.0	1.0	0.5	0.7	0.9
γ	-	987	10	15	1.0	0.9	0.8	1.0	0.3	0.9
γ,γ,ρ	842	841	73	6.0	1.0	1.0	0.4	0.7	0.9	0.8
ρ,Q,γ	789	784	62	53	0.3	0.9	1.0	0.8	0.4	1.0
γ <sub>СС</sub> ,ρ <sub>СО</sub>	645	629	24	29	1.0	0.9	0.6	1.0	0.8	0.9
γ,χ	468	439	28	1.6	1.0	0.0	0.5	1.0	0.0	0.0
β <sub>СО</sub> ,χ	-	341	56	4.1	0.4	0.9	0.3	1.0	1.0	0.8

Таблица 5.

Интерпретация колебаний конформеров люткалина (группа 3)

Форма колебан	V <sub>эсп</sub> [1]	V <sub>анг</sub>	Максим		11;11		11;00		11;01	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
β,Q	1502	1519	188	44	1.0	0.5	1.0	0.5	0.7	1.0
β,β <sub>ОН</sub>	-	1454	139	26	1.0	1.0	0.8	0.7	0.8	0.6
β,β <sub>ОН</sub>	-	1434	61	4.6	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	0.8
β,β <sub>ОН</sub>	1373	1372	83	205	1.0	0.5	0.8	1.0	0.5	0.3
β,β <sub>ОН</sub>	-	1354	272	260	0.9	0.8	0.0	0.2	1.0	1.0
β,β <sub>ОН</sub>	-	1328	499	105	0.3	0.4	1.0	1.0	0.4	0.5
β <sub>ОН</sub>	1304	1313	272	250	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
Q,β <sub>ОН</sub>	-	1297	569	327	1.0	1.0	0.6	0.9	0.2	0.2
β,β <sub>ОН</sub>	1270	1263	378	122	0.8	1.0	1.0	0.8	0.8	0.9
β,β <sub>ОН</sub>	-	1232	33	45	0.3	0.4	1.0	0.8	0.4	1.0
β,β <sub>ОН</sub>	1224	1196	332	326	0.7	0.2	1.0	1.0	0.4	0.8
β,β <sub>ОН</sub>	-	1172	495	142	0.0	1.0	0.3	0.3	1.0	0.2
β <sub>ОН</sub>	1131	1155	265	24	1.0	1.0	0.9	0.6	1.0	0.6
β,β <sub>ОН</sub>	-	1106	287	51	1.0	1.0	0.1	0.3	0.5	0.7
β,Q	-	1079	192	30	0.3	0.8	1.0	1.0	0.6	0.9
γ,β	1002	1025	58	5.4	1.0	0.7	0.8	1.0	0.9	0.9
γ	-	988	54	17	1.0	1.0	0.9	1.0	0.6	0.9
Q,γ,ρ		782	87	48	1.0	0.9	0.6	1.0	0.6	1.0
γ <sub>СС</sub> ,β <sub>СО</sub>	607	624	17	29	0.8	1.0	1.0	0.9	0.8	0.9
γб	596	577	17	5.8	1.0	1.0	0.8	0.2	0.5	0.3
β <sub>СО</sub>	468	456	16	1.4	1.0	1.0	0.4	0.5	0.0	0.0
χ	-	437	37	1.2	0.4	1.0	1.0	0.2	0.0	0.0

Таблица 6.

Интерпретация колебаний конформеров люткалина (группа 4)

Форма колебан	V <sub>эсп</sub> [1]	V <sub>анг</sub>	Максимум		10;00		10;11		10;01	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
β,Q	1502	1519	179	40	1.0	0.5	1.0	0.5	0.7	1.0
β <sub>ОН</sub> ,β	-	1456	46	15	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0
γ <sub>СС</sub> ,β	1373	1371	128	203	0.6	1.0	1.0	0.6	0.5	0.3
Q,β <sub>ОН</sub>	-	1351	358	252	0.2	0.2	0.8	0.7	1.0	1.0
Q,β <sub>ОН</sub>	1304	1330	441	99	1.0	1.0	0.2	0.4	0.3	0.5
β <sub>ОН</sub> ,β		1301	425	333	0.6	0.9	1.0	1.0	0.7	1.0
β,β <sub>ОН</sub>	1270	1260	317	120	1.0	0.8	0.6	1.0	0.8	0.9
β	1224	1222	201	92	1.0	0.9	0.9	0.5	0.8	1.0
β <sub>ОН</sub>		1200	213	298	1.0	1.0	0.5	0.1	0.2	0.8
β,β <sub>ОН</sub>		1176	520	186	0.1	0.2	0.0	1.0	1.0	0.2
β <sub>ОН</sub> ,β	1131	1143	413	17	1.0	1.0	0.7	0.6	0.7	0.3
β <sub>ОН</sub> ,β		1106	300	54	0.1	0.3	1.0	1.0	0.5	0.7
Q,β		1079	208	30	1.0	1.0	0.3	0.8	0.6	0.8
β,γ <sub>СС</sub>	1002	1024	49	5.0	0.7	1.0	1.0	0.7	0.8	0.9
ρ	842	866	19	3.5	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0
ρ,γ	-	847	102	6.3	1.0	1.0	0.6	0.5	0.9	0.8
γ,ρ	789	785	95	48	0.5	1.0	1.0	0.9	0.6	1.0
ρ,χ		739	50	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0

## ПРИЗНАКИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕТИЛУРАЦИЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Н.А. Равчеева<sup>1</sup>, В.В. Смирнов<sup>1</sup>, М.Д. Элькин<sup>2</sup>, И.В. Березин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Астраханский государственный университет, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия

<sup>3</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия

Метод функционала плотности DFT/b3LYP позволяет получить достоверные предсказательные оценки параметров адиабатического потенциала замещенных урацила и строить на их основе структурно-динамические модели указанного класса соединений.

### Введение

Наиболее полный эксперимент по колебательным спектрам замещенных урацила в периодической литературе представлен для метилзамещенных урацила. Этот факт дает возможность проверить достоверность результатов построения структурно-динамических моделей урациловых оснований ДНК в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [1]. Сошлемся на публикации [2-4]. Отметим, что подобные теоретические исследования, как правило, ограничены рамками гармонического приближения теории молекулярных колебаний и касаются, в основном, мономеров соединения. В качестве примера приведем публикации [5-7].

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей возможных таутомерных форм димеров метилзамещенных урацила, выявление признаков их спектральной идентификации.

### Результаты модельных расчетов структуры и спектров

Оптимизация геометрии всех метилурацилов осуществлялась в предположении плоской структуры шестичленного урацилового цикла для различного положения атомов водорода метильной группы относительно плоскости кольца (Рис.1).

Оценка колебательных состояний осуществлялась в рамках известной ангармонической модели

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Здесь  $\nu_s$  – частоты гармонических колебаний,  $n_s$  – набор квантовых чисел.

Расчеты ангармонических констант  $\chi_{sr}$  осуществлялись по соотношениям, предложенным в работе [8].

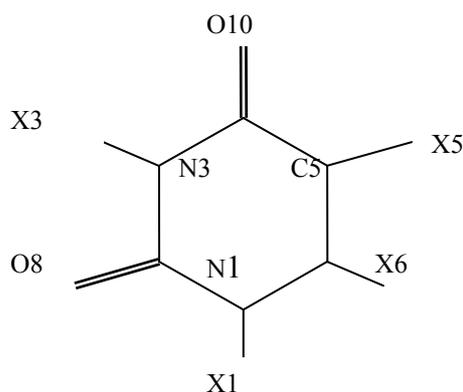


Рис. 1. Молекулярная диаграмма метилурацилов (X=H, CH<sub>3</sub>)

Как и следовало ожидать, конформация метильной группы не влияет на набор фундаментальных колебаний циклического остова молекулы, что и подтвердили проведенные модельные расчеты в базисах 6-311G\*\* и 6-311+G\*\*[1], однако частота крутильного колебания воспроизводилась не для всех положений метильного фрагмента относительно плоскости урацилового кольца. Так в тимине (5-метилурацил) это касается конформации D(4,5,11,H13) = 0°,

$D(4,5,11,H14)=119^\circ$ ,  $D(4,5,11,H15)=-119^\circ$ , в 6-метилурациле конформации  $D(1,6,12,H)=0^\circ$ ,  $D(1,6,12,H)=121^\circ$ ,  $D(1,6,12,H)=-121^\circ$ .

Результаты оценки геометрии мономеров метилзамещенных урацила приведены в табл. 1. Образование димеров приводит к изменению соответствующих геометрических параметров в рамках указанных границ.

Таблица 1.

Оптимизированные значения геометрических параметров метилурацилов

R(1,2)	1.39-140	R <sub>CH</sub>	1.08-1.09	A(3,4,10)	120.4-120.7
R(1,6)	1.37-1.38	A(2,1,6)	121.3-124.8	A(5,4,10)	124.3-126.7
R(2,3)	1.38-1.39	A(2,1,7)	114.5-118.5	A(4,5,6)	118.2-121.1
R(2,8)	1.21	A(6,1,7)	120.3-121.5	A(4,5,11)	117.3-118.3
R(3,4)	1.41-1.42	A(1,2,3)	112.4-114.6	A(6,5,11)	121.6-124
R(4,5)	1.46-1.47	A(1,2,8)	121.7-123.3	A(1,6,5)	120.0-123.7
R(4,10)	1.21-1.22	A(3,2,8)	123.0-124.5	A(1,6,12)	114.6-115.7
R(5,6)	1.34-1.35	A(2,3,4)	125.3-128.9	A(5,6,12)	124.4-127.7
R <sub>CC</sub>	1.50	A(2,3,9)	114.9-115.8	A(4,5,6)	118.2-121.1
R <sub>NC</sub>	1.46-1.47	A(4,3,9)	116.1-118.7	A(4,5,11)	117.3-118.3
R <sub>NH</sub>	1.01	A(3,4,5)	112.6-114.7	A(6,5,11)	121.6-124

Механизм образования димеров урацила известен. Это сильная водородная связь NH---O=C. ( $R_{O...H} \sim 1.79 - 1.89 \text{ \AA}$ ). Полосы, интерпретированные как валентные колебания связей NH ( $\nu_{NH}$ ), участвующих в образовании водородных связей смещаются в длинноволновый диапазон на величину  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ . Полосы, отнесенные к неплоским деформационным колебаниям указанных связей ( $\rho_{NH}$ ), смещаются в коротковолновый диапазон на величину такого же порядка. Это наиболее интенсивные в спектрах ИК полосы являются надежным признаком спектральной идентификации димеров урацила и его замещенных (таблица 6). Смещение полос, отнесенных к плоским деформационным колебаниям связей NH ( $\beta_{NH}$ ), при образовании димера урацила может достигать величины  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . Однако имеет место их перепутывание по форме колебания с плоскими деформационными колебаниями связей СН ( $\beta$ ) урацилового фрагмента, а в замещенных урацила со связями ОН и СН самих фрагментов. Полосы располагаются в диапазоне  $1550-1350 \text{ см}^{-1}$ , по интенсивности в ИК спектрах могут различаться на порядок, что дает возможность использовать их в качестве признаков спектральной идентификации соединений.

Таблица 2.

Интерпретация фундаментальных колебаний мономеров и димеров 1-метилурацила

Форма колебан	$\nu_{\text{экср}}$ [7]	$\nu_{\text{анг}}$	K1		K2		$\nu_{\text{анг}}$	9---8		9---10	
			ИК	КР	ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР
Q, $\gamma$ , $\beta$	1644	1620	88	22	103	20	1621	151	38	110	37
$\beta$ , $\beta_{\text{СНЗ}}$	1432	1415	62	0.9	96	7.5	1444	78	19	96	87
$\beta_{\text{NH}}$	1386	1376	11	0.7	10	0.6	1422	191	3.3	84	1.5
Q, $\beta_{\text{NH}}$ , $\beta$	1358	1341	114	19	129	15	1352	342	31	280	48
$\beta$ ,Q	1320	1301	112	1.7	75	4.1	1310	128	5.5	196	7.4
$\rho_{\text{CC}}$ , $\beta$	1224	1195	29	11	13	19	1196	36	29	55	57
Q, $\beta$	1188	1156	3.3	15	12	11	1173	25	18	14	9.7
Q, $\beta$ , $\beta_{\text{СНЗ}}$ ,	1027	1005	10	1.9	7.7	1.8	1012	26	4.5	30	3.5
$\gamma$ ,Q	963	942	6.7	6.2	9.6	3.6	957	12	6.6	16	18
Q, $\gamma$	749	732	6.3	20	6.0	20	740	19	52	58	68
$\beta_{\text{C=O}}$ , $\gamma$	608	609	2.1	3.0	2.0	2.8	614	25	4.0	7.4	6.3
$\gamma$ , $\beta_{\text{C=O}}$	538	532	8.9	5.1	8.9	5.7	534	65	8.9	46	8.7
$\gamma$	461	456	22	4.7	19	5.0	464	38	10	50	11
$\beta_{\text{C=O}}$	388	390	25	1.1	22	1.0	394	90	1.5	120	1.3
$\rho$ , $\rho_{\text{C=O}}$ , $\gamma^*$	802	800	66	3.7	65	2.8	796	67	9.4	67	9.1
$\chi$ , $\rho_{\text{C=O}}$ , $\rho_{\text{NH}}$	760	756	36	0.1	35	0.0	750	22	0.5	28	0.5
$\rho_{\text{C=O}}$ , $\chi$	712	708	2.3	2.1	2.1	2.6	704	15	5.0	15	3.3

Как следует из приведенной в таблицы 2 информации, спектральная идентификация димеров 1-метил урацилов по полосам, интерпретированным как колебания (диапазон ниже 1600 см<sup>-1</sup>), где расположены полосы, интерпретированные как колебания урацилового фрагмента C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, не представляется возможной. Частотный сдвиг полос не превышает величины ~ 20см<sup>-1</sup>, качественная оценка интенсивностей сохраняется.

Для димеров 3 метилурацила (табл.3) различие в значениях интенсивностей ряда полос в диапазоне 1600- 1100 см<sup>-1</sup> весьма существенно, однако причислять этот факт к явным признакам спектральной идентификации возможных димеров 3 метилурацила затруднительно.

Иная ситуация имеет место в тимине (5-метилурациле). Интенсивности ИК полос диапазона 1650- 1200 см<sup>-1</sup> можно использовать для спектральной идентификации димеров соединения. Различие в их значениях достигает порядка величины (табл.6).

В 6 метилурациле (табл.5) для идентификации димеров можно использовать полосы, интерпретированные как деформационные колебания связей NH (β<sub>NH</sub>).

### Заключение

Результаты модельных расчетов структуры и колебательных спектров димеров метилурацила, сопоставление полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам соединения дает основание сделать следующие выводы.

Метод функционала плотности DFT/b3LYP позволяет получить достоверные предсказательные оценки параметров адиабатического потенциала замещенных урацила и строить на их основе структурно-динамические модели указанного класса соединений (как мономеров, так и димеров), выявлять признаки их спектральной идентификации.

Численный эксперимент подтвердил физически обоснованное предположение о локальном влиянии заместителя на силовое поле шестичленного пиримидинового цикла.

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных колебаний мономеров и димеров 3-метилурацила

Форма колебан	ν <sub>эксп</sub> [7]	ν <sub>анг</sub>	K1		K2		ν <sub>анг</sub>	7---8		10---7;11--8	
			ИК	КР	ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР
Q,β,γ	1648	1628	43	17	46	18	1625	240	27	152	21
β <sub>NH</sub> ,Q	1471	1463	63	5.5	74	12	1504	34	81	142	36
Q,β	1398	1370	31	3.4	9.6	3.9	1385	20	8.6	15	7.8
Q,β,γ		1349	104	4.5	119	4.0	1360	94	23	176	8.9
Q,β <sub>CH3</sub>	1274	1247	28	5.7	16	7.9	1257	118	4.1	95	15
β	1212	1196	33	9.1	39	6.4	1218	49	27	70	40
ρ <sub>CC</sub> ,γ,β		1136	1.0	3.1	6.1	5.5	1142	2.3	7.6	8.4	11
Q,β <sub>C=O</sub>	1121	1091	59	6.3	45	4.4	1108	55	35	106	26
Q,β,γ	1070	1055	4.1	3.2	7.3	4.0	1063	37	14	31	14
γ	-	844	0.5	3.2	0.4	3.4	845	26	3.2	10	4.3
Q	-	685	1.4	21	1.5	21	697	3.5	54	2.0	53
β <sub>C=O</sub>	595	576	10	0.4	10	0.4	586	68	1.2	48	0.6
γ	-	531	12	4.0	13	4.1	541	101	11	76	11
γ	-	493	5.6	5.2	5.9	5.0	501	4.6	20	10	16
β <sub>C=O</sub>	-	397	26	1.2	25	1.2	415	96	1.6	70	2.8
β <sub>CC</sub>	-	337	7.0	0.2	8.5	0.3	343	19	0.3	23	0.4
ρ	810	796	52	1.1	52	1.0	801	106	1.6	56	1.0
ρ <sub>C=O</sub> ,χ,ρ <sub>NH</sub>	760	750	17	0.1	20	0.2	751	12	0.2	27	0.3
ρ <sub>C=O</sub> ,χ,ρ <sub>NH</sub>	721	714	21	1.5	19	1.6	712	3.1	3.1	11	2.4

Таблица 4.

Интерпретация фундаментальных колебаний мономеров и димеров 5-метилурацила

Форма колебан	V <sub>эксп</sub> [7]	Тимин			7---8			8---9			9---10		
		v <sub>анг</sub>	ИК	КР									
Q,β	1667	1663	46	35	1644	152	83	1650	58	72	1643	11	50
β <sub>NH</sub>	1458	1457	70	23	1512	44	127	1454	165	54	1464	157	39
Q,β,γ	1387	1381	97	3.3	1412	264	6.1	1429	5.5	37	1434	68	49
β <sub>NH</sub>	1366	1369	20	1.5	1363	8.0	9.0	1388	351	3.0	1382	121	9.1
β,Q	1357	1345	13	24	1339	6.6	86	1337	2.8	39	1327	50	58
q <sub>CC</sub> ,Q,γ	1234	1192	29	2.2	1203	249	2.1	1196	6.3	2.9	1190	124	7.4
Q,β,β <sub>NH</sub>	1170	1168	117	0.5	1198	2.4	4.3	1172	253	0.3	1178	105	5.7
Q,γ	1140	1118	6.0	2.5	1117	31	9.7	1121	1.8	3.2	1140	28	4.3
Q,γ	945	936	11	4.3	954	53	25	956	7.7	8.3	947	44	21
γ	808	787	4.5	5.3	790	94	8.9	790	49	14	788	8.1	12
Q,γ	717	720	4.7	13	723	6.2	30	720	45	43	727	26	37
β <sub>C=O</sub>	621	603	1.2	5.3	602	0.4	22	599	7.2	9.0	602	13	8.3
γ	541	539	7.6	4.1	547	32	20	540	46	7.0	536	60	6.8
γ	434	460	18	4.5	460	133	8.1	458	43	10	459	41	9.4
β <sub>C=O</sub> ,χ,ρ <sub>CC</sub>	391	395	19	1.2	403	52	4.9	398	114	5.5	399	122	6.2
ρ	-	897	16	2.0	900	9.5	4.3	881	1.6	4.1	889	14	2.8
ρ <sub>C=O</sub> ,χ	776	776	44	1.6	769	97	2.8	757	5.3	3.8	756	5.0	2.8
ρ <sub>C=O</sub> ,ρ <sub>NH</sub>	-	757	23	0.5	741	0.5	1.1	743	21	0.3	745	29	0.4

Таблица 5.

Интерпретация фундаментальных колебаний мономеров и димеров 6-метилурацила

Форма	V <sub>эксп</sub> [7]	Мономер			7---8			8---9			9---10		
		v <sub>анг</sub>	ИК	КР									
Q,β,γ	1663	1647	97	22	1632	230	18	1635	177	40	1680	123	42
β <sub>NH</sub> ,Q	1488	1472	69	16	1515	79	89	1468	118	36	1527	160	46
β <sub>NH</sub> ,Q	1409	1371	94	1.8	1399	425	6.3	1422	42	38	1472	113	102
β <sub>NH</sub> ,Q	1363	1361	93	9.2	1356	15	19	1379	513	5.8	1412	208	27
β,β <sub>NH</sub>	1329	1313	24	1.2	1344	123	1.2	1307	50	1.6	1344	85	2.2
Q,β	1218	1183	21	19	1185	49	51	1190	52	31	1228	20	46
γ	1045	1037	22	3.2	1046	29	7.3	1039	34	6.4	1063	39	17
γ	1028	1022	11	1.4	1014	32	11	1015	29	3.4	1044	39	3.7
Q,Q <sub>CC</sub> ,γ	943	924	7.0	1.0	924	9.1	2.8	920	52	9.6	949	76	14
γ	625	621	3.6	19	625	26	48	622	26	44	638	12	41
β <sub>C=O</sub>	570	583	5.0	1.4	584	44	5.2	581	16	2.0	598	11	2.2
γ,ρ <sub>CC</sub>	526	522	48	5.9	523	109	11	525	108	12	538	94	16
γ	496	495	6.6	2.7	496	17	8.9	491	51	8.5	505	78	9.6
β <sub>C=O</sub>	386	387	19	2.2	394	55	5.0	392	73	3.7	406	89	3.2
ρ	828	832	46	1.0	821	46	1.2	819	47	2.3	832	47	2.5
ρ <sub>C=O</sub> ,χ	731	764	46	0.0	758	51	0.2	748	20	0.6	769	30	0.5
ρ <sub>C=O</sub> ,χ	700	732	5.1	0.9	715	7.7	2.0	723	17	1.8	743	22	1.1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.V. Schlegel Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
2. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н. Гречухина // Изв. Сарат. у-та. Нов. Сер. Физика. 2008. Т.8. Вып.2. С.25-29.
3. П.М. Элькин, М.А. Эрман, В.М. Карташов // Изв. Волг. гос. тех. ун-та. 2012. №10(97). С. 55-62.
4. Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, А.М. Лихтер и др. // Естественные науки. 2012. №2. С.220-227.
5. П.М. Элькин, М.А. Эрман, О.В. Пулин // Журн. приклад. спектр. 2006. Т. 73. № 4. С. 431-436.
6. Z.G. Chang, D.N. Ting, Y.C. Tan, et al. // J. Mol. Structure.2007. Vol. 826. P.64-67
7. R. Tabish, S. Ahmad // Indian J. Phys. 2011. Vol.85(2). P.239-260.
8. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Изв. Сарат. гос. ун-та. Нов. сер. Физика. 2011. Т. 11. Вып. 1. С. 20-25.

Таблица 6.  
Интерпретация валентных колебаний связей C=O, неплоских деформационных колебаний связей NH в мономерах и димерах метилурацилов

	$\nu_{\text{экс}} [7]$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР		
1-Метилурацил				8---9				9---10							
$\nu_{\text{C=O}}$	1765	1736	369	17	-	-	-	1729	747	82	1742	919	14		
$\nu_{\text{C=O}}$	1738	1728	818	39	-	-	-	1729	1843	30	1739	2027	164		
$\rho_{\text{NH}}$	659	669	49	2,8	-	-	-	889	165	-	915	161	-		
3-Метилурацил				7---8				10---7;11--8							
$\nu_{\text{C=O}}$	1744	1742	304	20	1728	348	109	1754	621	60	-	-	-		
$\nu_{\text{C=O}}$	1697	1694	773	22	1670	2592	2.2	1665	2130	84	-	-	-		
$\rho_{\text{NH}}$	-	566	63	0.8	861	149	-	584	70	0.6	-	-	-		
$\rho_{\text{NH}}$	-	-	-	-	-	-	-	840	115	0.4	-	-	-		
5-Метилурацил				7---8				8---9				9---10			
$\nu_{\text{C=O}}$	1772	1792	713	9.2	1721	762	79	1727	1370	10	1764	1263	19		
$\nu_{\text{C=O}}$	1735	1747	526	30	1705	2703	22	1710	1537	90	1674	1529	119		
$\rho_{\text{NH}}$	552	556	58	1,1	888	195	-	558	155	1.6	564	143	1.8		
$\rho_{\text{NH}}$	658	668	71	2,2	672	82	4.9	892	206	-	909	174	-		
6-Метилурацил				7---8				8---9				9---10			
$\nu_{\text{C=O}}$	1752	1787	632	10	1731	655	120	1732	984	85	1764	1153	22		
$\nu_{\text{C=O}}$	1738	1754	654	50	1706	2839	24	1717	1906	58	1743	1945	194		
$\rho_{\text{NH}}$	587	565	14	0,1	856	192	-	575	77	0.1	580	73	0.1		
$\rho_{\text{NH}}$	665	673	86	2,4	666	95	4.9	885	192	-	911	178	-		

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОРИНА

*И.Т. Шагаутдинова<sup>1</sup>, М.Д. Элькин<sup>2</sup>, А.М.Лихтер<sup>1</sup>, В.И. Березин<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Астраханский государственный университет, Россия*

<sup>2</sup>*Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия*

<sup>3</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

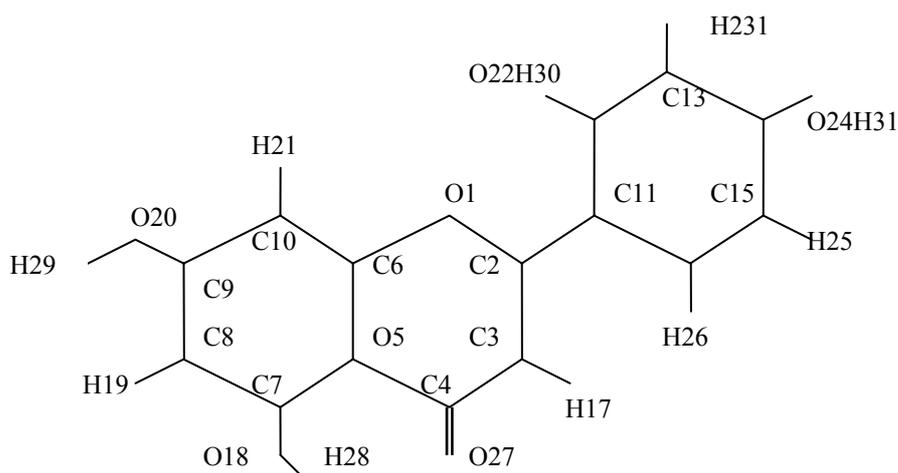
Результаты проведенного теоретического исследования параметров адиабатического потенциала конформеров морино, сопоставление модельных расчетов колебательных состояний соединения с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам дают основание для использования метода функционала плотности для достоверных оценок параметров адиабатического потенциала флавоноидов и построения на их основе структурно-динамических моделей указанного класса соединений.

### Введение

В данном сообщении представлены результаты моделирования структуры и колебательных спектров морино (Рис). Это известный представитель флавоноидов (тетрагидроксифлавоноид), содержащийся в высших растениях.

Оценка параметров адиабатического потенциала соединения носит предсказательный характер, поскольку, в отличие от другого представителя тетрагидроксифлавоноидов – люткалина [1], мы не располагаем экспериментальными данными по колебательным спектрам соединения. Достоверность же предлагаемых результатов обосновывается хорошим совпадением экспериментальной и теоретической интерпретации для кризина (дигидроксифлавоноид) и апигенина (тригидроксифлавоноид) [2-7].

Возможность теоретического исследования параметров адиабатического потенциала предоставляют современные технологии моделирования электронной структуры молекулярных объектов в рамках неэмпирических и гибридных квантовых методов квантовой механики молекул. В их числе известный программный продукт «Gaussian» [8].

Рис. Молекулярная диаграмма морина  $C_{15}O_5H_{10}$  (тетрагидроксифлавонон)

### Анализ результатов модельных расчетов

Оптимизация геометрии конформеров морина проведена в предположении принадлежности молекулы к группе  $C_1$ . Величина двугранного угла между бензольным и сопряженным фрагментами оценивается величиной  $D(3,2,11,12) \sim 156^\circ$  в конформерах  $ij;0t$  и  $D(1,2,11,12) \sim 46^\circ$  в конформерах  $ij;1t$

Для конформеров  $ij;k,t$  ( $i,j,k,t = 0,1$ ) имеет место внутримолекулярная водородная связь  $RO-H \sim 1.7 \text{ \AA}$ . Этот факт проявляется в смещении полос, интерпретированных как валентные ( $\nu_{OH}$ ) и крутильные ( $\chi_{OH}$ ) колебания связи  $O_{18}H_{28}$  (Табл.1). Для конформеров принято обозначение для положения гидроксильной группы относительно кольцевых фрагментов, при котором индекс ноль соответствует двугранному углу  $D(HOCC)$  с меньшим номером последнего атома углерода.

Теоретическая оценка положения полос в колебательном спектре соединения осуществлялась с помощью известного соотношения

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Выражения для ангармонических констант  $\chi_{sr}$  и оценочные значения ангармонических силовых констант ( $F_{srt}$  и  $F_{srvt}$ ) для связей  $OH$  заимствованы из публикаций [2-7].

Предлагаемая интерпретация колебательных спектров циклических фрагментов морина представлена в табл. 2. Колебания, щель между которыми менее  $20 \text{ см}^{-1}$ , представлены одной полосой с усредненной частотой и суммарной интенсивностью.

Характер поведения частот фундаментальных колебаний фрагмента с сопряженными циклами в морине соответствует таковому в кризине и апигенине. Этот факт подтверждают приведенные результаты.

Полосы в диапазоне  $1650-1600 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к валентным колебаниям связей циклических фрагментов являются характеристическими по всем спектральным параметрам. В диапазоне  $1600-1100 \text{ см}^{-1}$  отделить по форме деформационные колебания связей  $CH$  и  $OH$  бензольного и сопряженных фрагментов морина вызывает затруднение.

Использование интенсивностей полос в низкочастотном диапазоне для задач спектральной идентификации гидроксифлавонов не представляется возможным. Для этих целей следует использовать результаты, представленные в Табл 1.

Отметить также, что выбор базисов в модельных расчетах, учитывающих диффузионные эффекты атомных орбиталей, например базис 6-311+G\*\* [8], приводит к оценке смещения положения полос крутильных колебаний ( $\chi_{OH}$ ) гидроксильного фрагмента в длинноволновый диапазон до величины  $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ . На интерпретацию колебательного спектра конформеров морина этот факт принципиального значения не имеет.

Для конформеров, в которых отсутствует внутримолекулярная связь (1j;rt), валентное колебание связи  $O_{18}H_{28}$  оценивается величиной  $\sim 3820 \text{ см}^{-1}$ . Для крутильного колебания этого фрагмента модельные расчеты приводят к величине  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ .

**Заключение**

Результаты проведенного теоретического исследования параметров адиабатического потенциала конформеров морина, сопоставление модельных расчетов колебательных состояний соединения с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам дают основание для использования метода функционала плотности для достоверных оценок параметров адиабатического потенциала флавоноидов и построения на их основе структурно-динамических моделей указанного класса соединений.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. C. Corredor, T. Teslova, M.V. Canamares, et al. // Vibrational spectroscopy. 2009. Vol.49. P.190-195.
2. П.М. Элькин, И.Т. Шагаутдинова, О.В. Пулин и др. // Проб. Опт. Физ. и биофотон. SFM-2012. С. 98-102.
3. Е.А. Джалмухамбетова, Д.М.Нуралиева, И.Т. Шагаутдинова и др. // Проб. Опт. Физ. и биофотон. SFM-2012. С. 116-120.
4. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, А.М. Лихтер и др. // Естественные науки. 2012. № 4 (41). С.133 – 140.
5. М.Д. Элькин, И.Т. Шагаутдинова, Д.М. Нуралиева и др. // Естественные науки. 2012. № 3 (40). С.240 – 244.
6. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105-111.
7. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 111-118.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Pittsburg PA.: Gaussian Inc. 2003.

Таблица 1.

Интерпретация валентных и крутильных колебаний гидроксифрагмента в морине

Форма колебаний	V <sub>выч</sub>	00;00		00;01		00;11		00;10	
		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
q29	3636	99	199	91	288	71	264	94	177
q31	3634	106	251	118	163	850	95	54	156
q30	3635	-	-	-	-	105	155	98	178
	3558	319	176	318	174	-	-	-	-
q28,q	3069	420	132	283	71	416	108	419	109
χ28	867	103	0.7	102	0.7	104	0.6	104	0.6
χ29	382	68	4.1	105	3.2	122	3.2	96	3.7
χ30	542	76	2.5	65	2.9	-	-	-	-
	364	-	-	-	-	118	4.0	-	-
	323	-	-	-	-	-	-	78	2.6
χ31	368	135	3.0	105	3.3	21	0.5	-	-
	340	-	-	-	-	-	-	113	3.9
		01;00		01;01		01;10		01;11	
q29	3636	76	130	110	245	68	127	66	135
q31	3631	99	253	-	-	43	126	112	231
	3564	-	-	312	169	-	-	-	-
q30	3630	-	-	71	138	108	198	63	115
	3558	313	171	-	-	-	-	-	-
q28	3095	440	160	438	158	420	121	430	164
χ28	858	100	0,6	100	0.6	102	0.4	96	0.7
	535	76	2.3	64	2.7	-	-	-	-
	391	-	-	-	-	-	-	144	2.6
χ30	320	-	-	-	-	67	2.7	-	-
	381	99	3.8	-	-	-	-	-	-
χ31	365	-	-	127	3.0	-	-	57	4.2
	340	-	-	-	-	117	4.0	-	-
χ29	360	103	2.8	79	3.0	97	2.7	94	2.3

**Примечание.** Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИКС в  $\text{км/моль}$ , в СКР –  $\text{Å}^4/\text{аеи}$ .

Таблица 2.

Интерпретация колебаний циклических фрагментов в морине

Форма колебаний	V <sub>выч</sub>	00;00		00;01		00;11		00;10	
		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q <sub>C=O</sub>	1645	553	331	558	310	542	270	542	284
Q,β	1619	7.2	91	30	144	42	48	88	11
Q,β,Q <sub>C=O</sub>	1599	1018	503	834	401	867	578	855	841
β <sub>ОН</sub> ,Q	1584	182	264	205	261	100	317	72	17
Q,β	1565	258	852	353	887	114	283	121	382
Q,β	1494	385	213	347	212	325	118	323	111
Q,β	1462	52	5.8	112	5.4	20	36	143	44
Q,β	1443	213	41	266	43	333	8.4	140	7.7
Q,β	1412	32	11	30	13	27	11	18	9.0
Q,β,ρ <sub>CO</sub>	1365	159	75	146	73	105	71	117	66
β,β <sub>ОН</sub>	1336	188	32	166	50	255	68	185	42
β,β <sub>ОН</sub>	1319	1471	214	165	161	132	46	54	55
β <sub>ОН</sub>	1285	359	315	445	270	256	87	181	53
β <sub>ОН</sub> ,β	1256	19	191	14	194	65	74	33	95
β,β <sub>ОН</sub>	1225	231	224	315	272	217	250	198	246
β,β <sub>ОН</sub>	1204	44	18	38	17	11	10	121	2.6
β <sub>ОН</sub>	1173	375	17	118	41	140	9.1	235	34
β <sub>ОН</sub>	1151	133	36	184	4.9	115	11	112	3.5
β,β <sub>ОН</sub>	1139	257	12	152	9.6	272	5.9	266	5.7
β	1113	89	23	225	31	201	15	137	15
β,γ	1095	24	36	19	36	34	20	44	18
Q,γ,ρ <sub>CO</sub>	1068	78	2.4	63	3.0	35	1.0	45	1.3
Q,γ	1010	29	13	32	12	30	9.3	28	9.6
Q,γ	961	19	19	39	14	42	13	16	16
ρ	804	66	3.1	14	1.1	38	2.4	31	2.3
ρ,ρ <sub>CO</sub>	777	62	0.2	91	0.9	73	0.6	104	2.9
ρ <sub>C=O</sub> ,ρ <sub>CO</sub> ,χ	739	1.6	35	3.6	38	5.2	37	3.1	33
χ,ρ	626	45	33	29	26	27	28	29	26
γ	569	39	35	39	35	41	19	43	19
β <sub>CCC</sub>	509	14	12	24	13	14	9.4	7.5	5.6
ρ <sub>CC</sub>	349	27	5.9	28	3.9	68	4.4	12	2.2
		01;00		01;01		01;10		01;11	
Q,Q <sub>C=O</sub>	1647	578	334	581	315	581	293	567	258
Q,β,γ	1616	38	125	63	168	6.8	135	56	214
Q,β	1598	671	320	560	273	884	719	620	281
Q,β	1583	546	466	473	355	24	49	323	352
Q,β	1568	169	799	290	895	167	230	167	1119
ρ <sub>CO</sub> ,β,γ	1492	284	211	253	207	273	118	343	263
Q,γ	1450	232	13	334	18	243	22	409	73
Q,β	1416	149	15	146	16	116	8.5	90	17
Q,β,β <sub>ОН</sub>	1371	104	92	97	95	41	88	26	149
ρ <sub>CO</sub> ,β,γ	1334	182	33	189	39	426	84	293	119
ρ <sub>CO</sub> ,β,γ	1313	158	188	133	136	50	54	154	43
Q,β,γ	1296	369	101	496	197	188	48	208	48
Q,β,β <sub>ОН</sub>	1273	80	246	49	115	8.0	1.4	7.9	29
Q <sub>C-C</sub> ,Q	1253	0.1	163	4.8	169	52	95	149	20
β <sub>ОН</sub> ,β	1229	232	188	286	2370	178	2170	363	780

Продолжение таблицы 2									
$\beta_{\text{OH},\beta}$	1202	16	14	50	19	127	2.2	9.6	3.4
$\beta$	1179	349	9.5	79	31	216	26	73	2.6
$\beta_{\text{OH},\beta}$	1161	33	13	84	17	52	13	88	23
$\beta_{\text{OH},\beta}$	1149	409	44	309	8.6	364	6.0	123.	17
$\beta$	1116	64	19	190	27	103	12	78	8.7
$\gamma_{\text{CC},Q}$	1094	25	40	23	39	30	20	41	18.2
$\gamma_{\text{CC}}$	1073	34	4.1	21	4.5	29	4.0	16	4.4
$Q,\beta$	1013	341	14	36	13	35	9.3	33	6.0
$\gamma$	962	18	19	38	14	14	16	36	17
$\rho$	813	81	2.3	55	2.3	59	3.2	39	3.8
$\rho$	777	7.3	1.6	26	0.7	39	2.7	60	3.5
$\gamma$	742	53.	35	57	38	1.3	2.2	55	41
$\rho_{\text{CO}}$	627	32	24	28	23.	24	27	17	0.3
$\gamma$	566	31	30	23	306	46	21	53	27
$\gamma$	545	17	5.8	17	5.5	8.5	7.9	19	4.5
	508	22	19	30	13	19	6.9	19	11
$\gamma$	478	19.	0.8	18	0.8	20	0.7	11	1.1
$\chi$	451	14	2.5	7.0	2.2	15	8.3	3.3	0.0
$\rho_{\text{CC}}$	356	19	4.6	30	3.1	27	3.1	16	1.4

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Е.А. Эрман<sup>1</sup>, Г.П. Стефанова<sup>1</sup>, В.Ф. Пулин<sup>2</sup>, И.А. Крутова<sup>1</sup>, В.И. Коломин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Астраханский государственный университет, Россия*

<sup>2</sup>*Саратовский государственный аграрный университет, Россия*

Результаты представленных модельных расчетов структуры и спектра димеров нитроурацилов дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/b3LYP позволяет получить достоверные предсказательные оценки параметров адиабатического потенциала пиримидиновых оснований ДНК, выявить признаки спектральной идентификации в зависимости от положения заместителя и его электронной структуры.

### Введение

Сопоставление результатов модельных квантовых расчетов структуры и спектров монозамещенных урацила ( $C_4N_2O_2H_3X$ ,  $X=CH_3$ , OH,  $NH_2$ , F, Cl), представленные в публикациях [1-4], их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам позволили сделать вывод о возможности получения достоверных предсказательных оценки геометрической структуры и конформационных свойств, параметров адиабатического потенциала гетероциклических соединений в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [5]. Более того, можно утверждать о наличии закономерностей в характере полос в ИК и КР спектрах, которые следует использовать как признаки спектральной идентификации указанного класса соединений. В качестве иллюстрации сказанного приведем результаты модельных такого специфического представителя класса гетероциклических соединений, как нитроурацила.

### Результаты модельных расчетов и их обсуждение

При оптимизации геометрической структуры нитроурацилов (Рис.) в предположении плоской исходной структуры молекул (симметрия Cs) низкочастотные крутильные колебания нитрогруппы относительно плоскости шестичленного цикла удалось воспроизвести только для 6-

нитроурацила. Для остальных этого добились путем понижения симметрии до группы C1. Для 3-нитроурацила квантовые расчеты привели к конфигурации, при которой плоскости пиримидинового цикла и нитрофрагмента ортогональны (симметрия Cs), для 1-и 5- нитроурацилов крутильные колебания воспроизвелись (получены положительные значения) для двугранных углов  $D(C_6, N_1, O_7, H) \sim 160^\circ$  и  $D(C_4, C_5, O_{11}, H) \sim 13^\circ$ . Такие результаты объясняются взаимодействием атомов кислорода нитрогруппы с соседними атомами кислорода связей C=O. Отметим только, что влиянием некомпланарности геометрической структуры на результаты модельных расчетов остальных частот фундаментальных колебаний можно пренебречь. Иными словами имеем дело с приближением свободного вращения в задачах теоретической интерпретации колебательных спектров монозамещенных шестичленных гетероциклических соединений [6].

Моделирование структуры димеров с водородными связями типа NH---O=C позволяет оценить значения длин водородных связей. Они попадают в интервале 1.78-1.91 Å, что совпадает с аналогичными данными, приведенными в работах [1-4].

Для нитрофрагмента, согласно модельным расчетам, значения длин валентных связей C-N и N-N располагаются в диапазоне 1.46-1.49 Å, длин связей NO – 1.20-1.22 Å, валентные углы – 126-129°.

Интерпретация спектра фундаментальных колебаний и оценки интенсивностей полос в ИК и КР спектрах нитроурацилов представлены в табл. 1-4.

Оценка ангармонического смещения полос осуществлялась в рамках известного соотношения теории возмущения

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Здесь  $\nu_s$  – частоты гармонических колебаний,  $n_s$  – набор квантовых чисел.

Расчеты ангармонических констант  $\chi_{sr}$  осуществлялись по методике, предложенной в работе [7]. Оценки ангармонических силовых констант заимствованы из работ [1-4].

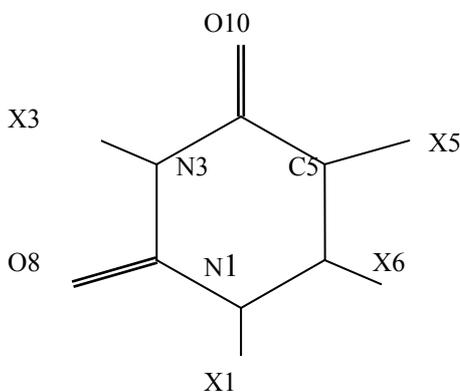


Рис. Молекулярная диаграмма нитроурацилов (X=H, NO<sub>2</sub>)

В таблицах 1-4 результаты теоретической интерпретации колебаний сопоставлены с данными численного эксперимента в метилзамещенных урацила [1]. Выбор продиктован тем, что указанные монозамещенные урацила наиболее полно представлены в реальном оптическом эксперименте по ИК и КР спектрам. При этом экспериментальное и теоретическое отнесение фундаментальных колебаний считается устоявшимся [8,9].

Для 1-нитроурацила (табл.1) возможно существование двух типов димеров с сильной водородной связью (N<sub>3</sub>H<sub>9</sub>---O<sub>8</sub>C<sub>2</sub> и N<sub>3</sub>H<sub>9</sub>---O<sub>10</sub>C<sub>4</sub>). В качестве признака спектральной идентификации дитмеров можно использовать интенсивность полосы  $\sim 930 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре, интерпретированную как колебания пиримидинового кольца (Q, $\gamma$ ), а также полосы, отнесенные к валентному и неплоскому деформационным колебаниям связи N<sub>3</sub>H<sub>9</sub> и валентному колебанию

связи C=O (табл.4). Здесь явным признаком является смещение положения полос, достигающее величины  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  для валентных колебаний связи NH и наличие дублета ( $\Delta \sim 100 \text{ см}^{-1}$ ) для валентным колебаний связей C=O в димере 9---10. Отличительной особенностью 1-нитроурацила является сильная по интенсивности полоса, интерпретированная как валентное колебание связи N-N ( $\nu_{\text{NN}}$ ).

Таблица 1.

Интерпретация колебаний симметричных димеров 1-нитроурацила

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [1]	$\nu_{\text{анг}}$	8---9		9---10		Форма колебан	$\nu_{\text{эксп}}$ [1]	$\nu_{\text{анг}}$	8---9		9--10	
			ИК	КР	ИК	КР				ИК	КР	ИК	КР
$Q, \beta, \gamma$	1644	1629	56	95	43	115	$\gamma, Q, \rho_{\text{NO}}$	749	732	77	11	87	15
$\beta_{\text{NH}}, Q$	1432	1451	69	35	14	109	$\beta_{\text{C=O}}$	608	625	28	6.1	49	22
$\beta, Q, \beta_{\text{NH}}$	1386	1394	105	19	125	27	$\gamma$	591	591	7.6	4.8	52	6.0
$Q, \gamma, \beta_{\text{C=O}}$	1358	1335	260	5.0	172	0.8	$\gamma$	538	537	55	6.4	45	6.5
$\beta, Q$	1320	1274	163	95	186	129	$\gamma$	-	336	51	14	94	23
$\beta, Q$	1188	1174	186	60	251	86	$\rho$	-	963	3.4	4.8	19	7.6
$\beta, Q$	-	1100	48	1.5	30	1.3	$\rho$	802	808	48	2.8	58	3.0
$\nu_{\text{NN}}$	-	1001	572	1.8	664	1.9	$\chi, \rho_{\text{C=O}}$	760	741	79	19	70	16
$Q, \gamma$	963	929	69	11	255	13	$\chi, \beta_{\text{C=O}}$	388	386	73	8.2	35	11

Примечание. Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИКС в  $\text{км/моль}$ , в СКР в  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Для 3-нитроурацила имеется один тип димера с сильной водородной связью (табл.2). В отличие от 1-нитроурацила интенсивность полосы в ИК спектре, отнесенной к валентному колебанию связи N-N на порядок ниже, низкочастотном диапазоне в ИК спектре заметной интенсивностью обладают полосы, отнесенные к деформационному колебанию связи C=O ( $\beta_{\text{C=O}}$ )  $\sim 530 \text{ см}^{-1}$  и неплоскому деформационному колебанию этой связи ( $\rho_{\text{C=O}}$ )  $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2.

Интерпретация колебаний симметричного (7---8) димера 3-нитроурацила

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [1]	$\nu_{\text{анг}}$	Мономер		Димер		Форма колебан	$\nu_{\text{эксп}}$ [1]	$\nu_{\text{анг}}$	Мономер		Димер	
			ИК	КР	ИК	КР				ИК	КР	ИК	КР
$\beta, Q, \gamma$	1648	1633	91	21	268	36	$Q, \beta, \gamma$	1063	1045	6.8	2.6	60	7.1
$\beta_{\text{NH}}, Q$	1504	1516	-	-	139	90	$\nu_{\text{NN}}, \gamma, Q$	-	998	28	10	71	17
	1471	1465	74	8.5	-	-	$\gamma, \rho, \rho_{\text{C=O}}$	801	783	51	10	119	20
$\beta, \beta_{\text{NH}}, Q$	1389	1384	3.8	3.3	68	7.3	$\rho_{\text{C=O}}, \chi$	751	735	22	0.0	15	0.5
$Q, \beta, \beta_{\text{C=O}}$	1360	1367	9.9	8.8	26	32	$Q, \rho_{\text{C=O}}, \chi$	712	702	26	1.2	30	4.1
	1257	1225	-	-	238	3.7	$\rho_{\text{NN}}$	-	554	62	1.0	50	7.4
$\beta, \beta_{\text{NH}}, Q$	1218	1196	55	7.2	-	-	$\beta_{\text{C=O}}$	541	527	22	5.2	122	13
$Q, \beta_{\text{NN}}$	1142	1166	74	10	42	52	$\gamma, \beta_{\text{C=O}}$	415	420	1.1	9.3	17	21
$\beta, Q$	1108	1072	23	9.5	4.3	32	$\gamma$	-	280	16	4.6	41	10

Для спектральной идентификации димеров 5-нитроурацила (табл.3) можно использовать интенсивность и положение полос в диапазоне  $1200-1500 \text{ см}^{-1}$ , отнесенных к деформационным колебаниям связей NH ( $\beta_{\text{NH}}$ ), также различную по интенсивности в ИК спектре полосу  $\sim 760 \text{ см}^{-1}$ , интерпретированную как неплоское деформационное колебание связи C=O ( $\rho_{\text{C=O}}$ ) и крутильное колебание связей урацилового цикла. Для димеров 7---8 и 8---9 к таким полосам следует отнести полосу  $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ , отнесенную к колебаниям валентных углов ароматического кольца ( $\gamma$ ). Можно использовать положение и интенсивность полос, интерпретированных как неплоские деформационные колебания связей NH в диапазоне  $600-670 \text{ см}^{-1}$ , а также дублет ( $\Delta \sim 80 \text{ см}^{-1}$ ) для валентного колебания связи C=O в димере 9---10 (табл.4).

Для спектральной идентификации димеров 6-нитроурацилов (табл.3) можно использовать положение и интенсивность полос, отнесенные к деформационным колебаниям связей NH (диапазон  $1300-1500 \text{ см}^{-1}$ ), полосы деформационных колебаний валентных углов пиримидинового цикла ( $\gamma$ ) и связей C=O ( $\beta_{\text{C=O}}$ ), полосы, отнесенные к неплоским деформационным колебаниям связей СН ( $\rho$ ) и C=O ( $\rho_{\text{C=O}}$ ), а также полосы, интерпретированные как неплоские деформационные

колебания связей NH (табл.4).К надежному признаку его идентификации следует отнести и дублет ( $\Delta \sim 90 \text{ см}^{-1}$ ) в димере 9—10.

**Заключение**

Результаты представленных модельных расчетов структуры и спектра димеров нитроурацилов дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/b3LYP позволяет получить достоверные предсказательные оценки параметров адиабатического потенциала пиримидиновых оснований ДНК, выявить признаки спектральной идентификации в зависимости от положения заместителя и его электронной структуры.

Таблица 3.

Интерпретация колебаний нитрофрагмента в димерах нитроурацила

Форма колебаний	V <sub>эксп</sub> [12,13]	7--8			8---9			9---10		
		v <sub>анг</sub>	ИК	КР	v <sub>анг</sub>	ИК	КР	v <sub>анг</sub>	ИК	КР
		3-нитроурацил			1-нитроурацил					
q <sub>NO</sub>	-	1707	673	7.9	1666	264	13	1666	373	12
q <sub>NO</sub>	-	1284	686	25	1281	163	95	1282	186	129
β <sub>ONO</sub>	-	832	344	11	830	280	22	831	270	27
β <sub>NNO</sub>	-	578	0.0	6.5	458	36	10	723	28	6.5
		5-нитроурацил								
q <sub>NO</sub>	1525	1591	156	15	1570	199	19	1567	135	17
q <sub>NO</sub>	1351	1352	234	140	1330	475	195	1328	601	218
β <sub>ONO</sub>	852	852	53	4.0	842	59	3.1	842	89	4.0
β <sub>NNO</sub>	-	456	71	4.3	449	51	5.9	446	45	7.5
		6-нитроурацил								
q <sub>NO</sub>	1617	1602	725	17	1599	564	28	1600	522	36
q <sub>NO</sub>	1350	1341	425	161	1339	640	224	1337	802	236
β <sub>ONO</sub>	841	793	70	23	793	51	26	794	49	27
β <sub>NNO</sub>	-	447	4.4	13	453	17	15	452	32	14

Таблица 4.

Интерпретация колебаний симметричных димеров 5- и 6-нитроурацилов

Форма колебаний	V <sub>эксп</sub> [1]	V <sub>анг</sub>	Мономер		7---8		8---9		9--10	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
5-нитроурацил										
Q,β,γ	1643	1635	188	46	403	102	292	107	255	77
β <sub>NH</sub> ,Q	1464	1478	106	11	-	-	193	29	192	29
β <sub>NH</sub> ,Q	1434	1445	-	-	-	-	6.6	52	37	46
	1388	1399	6.3	2.1	244	23	-	-	-	-
Q,β <sub>NH</sub> ,β <sub>C=O</sub>		1363	55	4.6	-	-	207	3.8	132	5.0
Q,β,γ	1327	1322	-	-	1040	260	952	-	-	-
		1296	306	42	-	-	-	134	564	77
Q,β <sub>NH</sub> ,β	1234	1239	-	-	185	9.4	-	-	-	-
	1190	1190	67	4.8	-	-	162	7.5	110	13
Q,β,γ	1178	1153	63	1.6	173	8.0	113	4.8	78	1.3
Q,γ	-	1080	0.2	1.2	4.2	9.2	23	5.2	15	4.5
Q,γ	954	942	6.1	1.8	-	-	16	2.2	66	11
Q,γ	788	767	0.5	21	29	55	5.9	51	1.1	52
β <sub>C=O</sub>	727	736	4.3	5.6	65	22	15	11	33	9.4
γ,β <sub>C=O</sub>	602	620	26	0.6	113	1.3	153	2.3	44	4.4
γ	540	538	5.4	3.2	33	19	37	5.7	55	4.8
β <sub>C=O</sub>	391	388	14	3.3	41	8.6	32	6.0	80	4.7
χ,ρ <sub>NH</sub> ,ρ <sub>C=O</sub>	756	760	93	2.5	140	5.5	38	5.5	52	4.2
χ,ρ <sub>NH</sub> ,ρ <sub>NN</sub>	-	493	20	1.0	17	1.3	26	2.2	29	2.6
6-нитроурацил										
Q,β,γ	1663	1660	11	86	18	153	13	182	0.9	180
β <sub>NH7</sub> ,β	1488	1475	203	11	729	61	410	21	347	61

		Продолжение таблицы 4									
		1422	1442	-	-	-	-	4.8	40	59	94
$\beta_{\text{NH}_9}$		1363	1380	0.3	6.8	233	17	-	-	-	-
$Q, \gamma, \beta_{\text{C=O}}$		1329	1359	19	24	30	7.9	282	2.6	54	17
$\beta, \beta_{\text{NH}}$		-	1277	5.7	3.3	18	30	2.9	6.2	41	6.3
$Q, \beta$		1183	1175	26	15	60	46	50	22	27	34
$Q, \beta, \beta_{\text{NH}}$		1063	1065	34	5.1	36	23	63	8.4	54	10
$\gamma, q_{\text{CN}}$		1014	997	0.6	2.7	27	21	6.1	9.0	9.2	17
$Q, \beta, \beta_{\text{NH}}$		-	984	15	7.9	42	11	10	9.8	28	23
$Q, q_{\text{CN}}, \gamma$		920	903	35	0.8	65	1.6	133	6.6	156	7.4
$\gamma$		570	572	4.3	8.4	27	33	58	14	33	14
$\gamma, \beta_{\text{C=O}}$		526	525	14	1.4	103	2.5	33	3.6	42	4.8
$\gamma, \beta_{\text{C=O}}$		386	413	30	1.9	58	3.4	121	6.0	134	6.3
$\beta_{\text{CN}}$			208	7.3	0.1	38	0.3	9.5	0.1	14	0.1
$\rho$		832	858	34	3.3	141	5.0	59	6.2	53	8.0
$\rho_{\text{NH}}, \rho_{\text{C=O}}, \chi$		731	748	84	0.9	108	1.8	41	1.8	52	1.8

Таблица 5. Интерпретация валентных ( $q_{\text{NH}}$ ) и неплоских деформационных ( $\rho_{\text{NH}}$ ) колебаний связей NH в димерах нитроурацила

Мономер			Димер 7---8			Димер 8---9			Димер 9---10		
$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
1-нитроурацил ( $\nu(q_{\text{NH}})=3424, 3139-3198; \nu(\rho_{\text{NH}})=669, 889, 915$ )											
3464	76	89	-	-	-	3263	1654	598	3161	2651	804
659	37	3.2	-	-	-	854	199	0.1	889	172	0.2
3-нитроурацил ( $\nu(q_{\text{NH}})=3462, 3082-3164; \nu(\rho_{\text{NH}})=566, 840, 861$ )											
3505	116	109	3167	3169	960	-	-	-	-	-	-
555	62	1.0	827	145	1.3	-	-	-	-	-	-
5-нитроурацил ( $\nu(q_{\text{NH}})=3480, 3119-3180; \nu(\rho_{\text{NH}})=552, 669, 888-909$ )											
3499	130	116	3528	157	150	3496	255	205	3494	266	273
3469	79	82	3188	3767	1116	3238	1928	636	3197	2254	665
669	87	1.8	864	190	2.6	869	193	0.2	883	180	0.3
605	34	1.5	677	73	4.9	612	139	1.5	623	136	1.7
6-нитроурацил ( $\nu(q_{\text{NH}})=3424, 3132-3248; \nu(\rho_{\text{NH}})=587, 665, 856-911$ )											
3474	38	115	3472	153	145	3472	329	114	3472	357	150
3473	212	27	3176	2327	676	3224	2062	675	3187	2550	743
671	73	1.9	815	109	1.3	879	184	0.1	895	179	0.1
574	31	1.4	665	54	4.7	584	92	2.4	590	87	2.4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П.М. Элькин, Э.К. Костерина, В.Ф. Пулин. // Ж.л. приклад. спект. 2005. Т. 72. № 4. С.450-453.
2. Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, А.М. Лихтер и др. // Естественные науки. 2012. №2. С.220-227.
3. М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2013. № 3 (23). С. 78-85
4. М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Е.Ю. Степанович и др. // Вест. Саратов. гос. техн. ун-та. 2013. № 1 (69). С. 74-79
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
6. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов. Изд-во Саратов. гос. тех. ун-та. 2002. 436 с.
7. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Изв. Саратов. гос. ун-та. Нов. сер. Физика. 2011. Т. 11. Вып. 1. С. 20-25.
8. Z.G. Chang, D.N. Ting, Y.C. Tan, et al. // J.Mol. Structure.2007. Vol.826. P.64-67
9. R. Tabish, S. Ahmad // Indian J. Phys. 2011. Vol.2. P. 23-24.

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ. ГИДРОКСИТАУТОМЕРЫ УРАЦИЛА

*А.Р. Гайсина<sup>1</sup>, Е.А. Джалмухамбетова<sup>1</sup>, О.М. Алыкова<sup>1</sup>, В.Ф. Пулин<sup>2</sup>, М.А. Эрман<sup>1</sup>  
Астраханский государственный университет, Россия*

Результаты модельных расчетов мономеров и димеров гидроксиурацилов, их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам соединений дает основание привлекать метода функционала плотности для получения достоверных предсказательных оценок параметров адиабатического потенциала урациловых оснований ДНК и выявления признаков спектральной идентификации для различных представителей данного класса соединений.

### Введение

В данном сообщении на основании модельных квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала мономеров и димеров гидроксиурацилов предложены структурно-динамические модели соединений, выявлен характер поведения полос, интерпретированных как колебания фрагментов *ОН* и *NH*, по которым можно осуществлять их спектральную идентификацию. Расчеты выполнены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP с помощью информационной технологии «Gaussian».

### Анализ результатов модельных расчетов

Положение полос в колебательных спектрах оценивалось по известному соотношению квантовой теории молекулярных колебаний

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Результаты модельных расчетов представлены в таблицах 1-5.

Согласно табл. 1, признаком спектральной идентификации мономеров моногидроксиурацилов (МГДУ) являются интенсивные в ИК спектрах полосы, интерпретированные как неплоские деформационные колебания связей *NH* ( $\rho_{NH}$ ) и *ОН* ( $\chi_{OH}$ ). В мономере урацила [1-4] к таковым колебаниям отнесены полосы 667 и 560  $\text{см}^{-1}$ , (Табл.2).

Конформеры мономеров дигидроксиурацила (ДГДУ) могут быть идентифицированы по наличию дублета в низкочастотном диапазоне спектра, интерпретированного как крутильные колебания гидроксильного фрагмента (табл.1). Для конформеров K2(D1=0°; D2=180°) и K4 (D1=180°; D2=180°) щель между ними достигает величины  $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ , а полосы сравнимы по интенсивности в ИК спектрах. Для конформеров K1 и K3 интенсивна лишь одна из полос. Для идентификации ДГДУ следует также использовать интенсивность дублета, отнесенного к колебаниям валентного угла *СОН* ( $\beta_{OH}$ ).

Результаты модельных расчетов колебательных состояний димеров МГДУ с сильной и слабой водородной связью представлены, соответственно, в табл. 3 и 4.

Образование димеров с сильной водородной связью ( $RO\cdots H = 1.66-1.75 \text{ \AA}$ ) приводит к существенному сдвигу ( $\sim 400 - 500 \text{ см}^{-1}$ ) полос валентных колебаний связей *NH* ( $q_{NH}$ ) в длинноволновый диапазон колебательного спектра.. Полосы, интерпретированные как неплоские деформационные колебания связей *NH*, участвующие в образовании водородных связей смещаются в коротковолновый диапазон на величину  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ . Их интенсивность в спектрах КР незначительна. Типом таутомера определяется сдвиг полос в спектрах ИК. Он достигает величины  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$

Следует отметить, что такой же характер поведения полос валентных и неплоских деформационных колебаний связей *NH*, участвующих в образовании водородных связей, имеет место и в димере урацила (табл. 2), однако значения частот различаются на величину  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ . Для валентных колебаний ( $q_{NH}$ ) это дублеты в диапазоне  $\sim 3100-3170 \text{ см}^{-1}$ , для деформационных колебаний ( $\rho_{NH}$ ) –  $\sim 820-890 \text{ см}^{-1}$ .

Для целей идентификации следует использовать полосы, интерпретированные как крутильные колебания связей *ОН*. Дополнительно признаки спектральной идентификации

димеров МГДУ с сильной водородной связью, выявленные из анализа характеристик полос циклических фрагментов в диапазоне  $1700 - 1100 \text{ см}^{-1}$ , описаны в публикации [8].

Образование слабой водородной связи между атомами кислорода гидроксильной группы и атомами водорода связей *NH* приводит к смещению полос валентных колебаний связей *NH* в длинноволновый диапазон на величину  $\sim 50-100 \text{ см}^{-1}$  (табл. 4). Однако использование этого факта для спектральной идентификации таутомеров МГДУ может встретить затруднение, поскольку контур соответствующих полос нередко имеет уширение такого же порядка. Здесь признаком идентификации является характер поведения полос, интерпретированных как неплоские деформационные колебания связей *NH* и *OH*.

Таблица 1.

Интерпретация колебаний связей *OH* и *NH* в гидроксиурацилах

Форма колебаний	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР									
	N1H_K1			N1H_K2			N3H_K1			N3H_K2		
2-Гидроксиурацил												
$\rho_{\text{OH}}$	3630	60	143	3587	108	89	3587	116	115	3638	85	90
$\rho_{\text{NH}}$	389	102	3.9	494	154	1.3	662	60	2.0	604	102	3.2
$\chi_{\text{OH}}$	170	57	2.6	538	25	3.2	521	114	3.2	250	46	2.1
4-Гидроксиурацил												
$\rho_{\text{OH}}$	3557	83	109	3636	72	97	3620	81	125	3628	98	120
$\rho_{\text{NH}}$	643	120	0.3	640	39	0.8	579	69	3.9	642	9.2	2.3
$\chi_{\text{OH}}$	590	46	5.2	389	35	3.8	256	77	2.4	380	127	2.5
Дигидроксиурацил												
	K1			K2			K3			K4		
$\rho_{\text{OH}}$	3595	95	98	3634	70	95	3595	89	90	3634	72	95
	3569	85	118	3597	96	94	3569	72	115	3597	94	88
$\beta_{\text{OH}}$	1214	22	2.7	1215	20	2.5	1199	211	3.3	1209	120	1.1
	1179	400	1.6	1176	19	4.0	1174	213	1.5	1174	127	5.5
$\chi_{\text{OH}}$	544	193	1.7	563	95	3.2	547	196	6.6	557	102	3.5
	552	8.4	6.0	420	90	2.6	527	3.2	1.0	419	90	2.6

Характер поведения полос валентных и деформационных колебаний связей *NH* в димерах урацил – МГДУ по сравнению с соответствующими мономерами наглядно иллюстрируют данные, представленные в таблице 5. Щель между положением полос валентных колебаний связей *NH* ( $\rho_{\text{NH}}---$ ), участвующих в образовании слабых и сильных водородных связей может достигать величины  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ , что можно использовать в качестве признака спектральной идентификации димеров урацил – МГДУ. Для этих же целей следует использовать и характеристики полос, интерпретированных как неплоские деформационные колебания связей *OH* ( $\chi_{\text{OH}}$ ) и *NH* ( $\rho_{\text{NH}}$ ).

Таблица 2.

Интерпретация колебаний связей *NH* в мономерах и димерах урацила

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$ [1]	Мономер			N1H---O8C2			N3H9---O8C2			N3H9---O10C4		
		$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$\rho_{\text{NH}}---$		-	-	-	3127	3142	0	3203	1737	0	3149	2243	0
$\rho_{\text{NH}}---$		-	-	-	3094	0	279	3176	0.0	533	3114	0.0	609
$\rho_{\text{NH}}---$		-	-	-	861	188	0.0	884	198	0	911	182	0.0
$\rho_{\text{NH}}---$		-	-	-	816	0.0	2.1	861	0.0	0.1	882	0	0.2
$\rho_{\text{N3H}}$	662	666	72	2.3	672	89	466	-	-	-	-	-	-
$\rho_{\text{N1H}}$	551	565	44	1.0	-	-	-	565	122	1.7	570	119	1.7

## Заключение

Результаты модельных расчетов мономеров и димеров гидроксиурацилов, их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам соединений дает основание привлекать метода функционала плотности для получения достоверных предсказательных оценок параметров адиабатического потенциала урациловых

оснований ДНК и выявления признаков спектральной идентификации для различных представителей данного класса соединений.

Таблица 3.

Интерпретация колебаний связей *ОН* и *НН* – в конформерах димеров МГДУ с сильной водородной связью

Форма колебаний	$\nu_{\text{анг}}$ ИК КР			$\nu_{\text{анг}}$ ИК КР			$\nu_{\text{анг}}$ ИК КР			$\nu_{\text{анг}}$ ИК КР		
	N1H_K1			N1H_K1,2			N1H_K2					
4-гидроксиурацил ( $R_{(C=O\cdots HN1)} = 1.73; 1.72; 1.72 \text{ \AA}$ )												
$\rho_{OH}$	3560	166	257	3635	79	132	3561	82	128	3636	157	265
$\rho_{NH}$	3000	3951		2986	4068	0.2	-	-	-	2973	4182	0
$\chi_{OH}$	2940	-	859	-	-	-	2924	0.2	858	2909	0	855
$\rho_{NH}$	930	77	-	929	69	-	900	0.5	3.0	962	113	0
$\chi_{OH}$	591	194	10	591	96	5.0	409	60	3.6	408	125	7.3
N3H_K1 N3H_K1,2 N3H_K2												
2-гидроксиурацил ( $R_{(C=O\cdots HN3)} = 1.75; 1.69; 1.70 \text{ \AA}$ )												
$\rho_{OH}$	3590	244	257	3590	129	122	3584	178	83	3564	433	156
$\rho_{NH}$	3004	3297	-	2959	3110	67	-	-	-	2919	3395	-
$\chi_{OH}$	2949	-	675	-	-	-	2877	343	595	2847	-	603
$\rho_{NH}$	952	124	--	962	105	0.1	889	40	0.1	934	163	-
$\chi_{OH}$	529	202	7.4	530	104	3.6	449	72	0.5	472	191	1.8
4-гидроксиурацил ( $R_{(C=O\cdots HN3)} = 1.66; 1.64; 1.72 \text{ \AA}$ )												
$\rho_{OH}$	3529	520	168	3633	112	125	3555	203	90	3634	204	259
$\rho_{NH}$	2842	3896	0	2892	3610	60	-	-	-	2954	3787	-
$\chi_{OH}$	2757	0	554	-	-	-	2795	395	597	2892	-	705
$\rho_{NH}$	952	164	0	982	72	0.1	898	36	0.3	962	113	0
$\chi_{OH}$	501	221	3.3	463	117	1.7	399	103	2.6	395	210	5.4

Таблица 4.

Интерпретация колебаний в димерах МГДУ со слабой водородной связью (НО---Н)

$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$\rho_{OH}$			$\rho_{NH}$			$\rho_{NH}$			$\chi_{OH}$		
4-ГДУ(N3H)---2-ГДУ(N1H), $R_{(HO\cdots HN1)} = 2.17 \text{ \AA}$ ; $R_{(HO\cdots HN3)} = 1.95 \text{ \AA}$											
3624	91	103	3397	496	220	715	11	0.2	518	161	2.3
3577	124	66	3311	620	319	569	20	0.7	355	81	2.6
4-ГДУ(N3H)---4-ГДУ(N3H), $R_{(HO\cdots HN3)} = 2.04$											
3628	231	179	3352	938	460	748	112	-	378	217	4.1
2-ГДУ(N1H)---2-ГДУ(N1H), $R_{(HO\cdots HN3)} = 2.01$											
3568	206	150	3348	1455	655	636	154	-	515	201	7.1
2-ГДУ(N3H)---2-ГДУ(N3H), $R_{(HO\cdots HN3)} = 2.03$											
3580	252	172	3329	949	463	778	89	1.3	507	199	4.7
4-ГДУ(N1H)---4-ГДУ(N1H), $R_{(HO\cdots HC5)} = 2.46$											
3552	160	188	3439	163	258	648	218	0.5	559	100	9.6
4-ГДУ(N3H)---4-ГДУ(N3H), $R_{(HO\cdots HC5)} = 2.64$											
3620	161	222	3402	84	201	573	141	7.6	235	137	4.3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н. Гречухина // Известия Саратов. гос. уни-та. Серия Физика. 2008. Т.8. Вып.2. С.24-30.
2. П.М. Элькин, А.М. Лихтер, О.Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2009. №1(5). С.48-52.
3. Е.А. Эрман, Г.П. Стефанова, Н.А. Равчеева, и др. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2012. №3(19). С.96-102.
4. П.М. Элькин, М.А. Эрман // Известия Вогоградского гос. тех. ун-та. 2012. №10(44). С 55-62.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
6. G.N. Ten, V.V. Nechev, R.S. Sherbakov, et al. // J.Structural chemistry. 2010. Vol.51. №.1. P.32-39.

7. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Известия Сарат. гос. ун-та. Серия Физика. 2011. Т.11. Вып.1. С. 20-25.
8. М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Н.А. Равчеева и др. // Естественные науки. 2013. №1.С. 3- 6.
9. P. Colarusso, K. Zhang, B. Guo, et al. // Chemical Physics Letters. 1997. Vol.269. P.39-48

Таблица 5.

Интерпретация колебаний в димерах урацил-гидроксиурацил

$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
OH...OH			NH...NH			NH...			NH...		
Урацил---2-ГДУ(N1H), $R_{(C=O...H1)} = 1.82 \text{ \AA}$ ; $R_{(N1H...OH)} = 1.99 \text{ \AA}$											
3568	95	76	3421	63	72	3331	834	240	782	100	1.1
513	97	4,1	689	31	1.2	3136	1420	502	651	1.3	1.1
Урацил---2-ГДУ(N1H), $R_{(C=O...H1)} = 1.84 \text{ \AA}$ ; $R_{(N3H...OH)} = 2.01 \text{ \AA}$											
3577	104	69	3462	105	89	3307	685	168	792	23	1.3
521	107	3.4	563	58	0.9	3198	1178	452	719	49	1.9
Урацил---2-ГДУ(N3H), $R_{(C=O...H3)} = 1.90 \text{ \AA}$ ; $R_{(N3H...OH)} = 2.03 \text{ \AA}$											
3577	109	84	3459	106	84	3340	495	163	858	103	0.1
519	92	2.6	569	55	0.9	3193	861	335	775	36	0.6
Урацил---4-ГДУ(N3H), $R_{(C=O...H3)} = 1.88 \text{ \AA}$ ; $R_{(N3H...OH)} = 2.09 \text{ \AA}$											
3623	78	99	3419	65	69	3387	524	213	846	117	0.1
360	77	2.3	681	76	1.8	3189	1034	365	625	14	0.7
Урацил---4-ГДУ(N3H), $R_{(C=O...H3)} = 1.91 \text{ \AA}$ ; $R_{(N1H...OH)} = 2.04 \text{ \AA}$											
3626	88	88	3459	108	114	3353	474	158	853	130	0.1
368	84	1.9	572	56	0.8	3188	987	369	729	0.1	1.0

# МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ОПТИКИ И СМЕЖНЫХ ПРЕДМЕТОВ

## ОГРАНИЧЕННОСТЬ ПОНЯТИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В МЕТАМАТЕРИАЛАХ

*В.И. Цой*

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

В последнее время появились предложения изучать явления в средах с отрицательным показателем преломления в общем курсе физики. В данной статье подчеркнуты существенные трудности, возникающие при использовании отрицательного показателя преломления для описания свойств волн в соответствующих отрицательному преломлению средах. Обсуждены формулы Френеля, принцип Ферма, принцип Гюйгенса, электромагнитное давление.

### 1. Введение

В настоящее время в электродинамике и оптике пристальное внимание уделяется метаматериалам – искусственным средам, позволяющим проектировать такие их физические свойства, которыми не обладают известные на сегодня естественные материалы. В частности, при резонансном возбуждении наведенные электрические или магнитные моменты в пространственно периодических структурах колеблются в противофазе с вынуждающим полем, что приводит к отрицательным эффективным проницаемостям. Среда с отрицательными проницаемостями (не только искусственные) принято называть метаматериалами в узком смысле [1]. Одной из примечательных особенностей распространения волн в средах с отрицательными проницаемостями является взаимно противоположное движение фазового фронта и энергии – обратные волны. Теоретическую возможность встречных групповой скорости и фазовой скорости в периодических структурах впервые показал в 1904 году Лэмб [2]. Волны в одномерно периодических структурах были с успехом применены в середине прошлого столетия в микроволновой технике. В двумерно или трехмерно периодических средах обратные волны обладают качественно новыми свойствами, в частности, отрицательным преломлением, физический смысл которого вскрыл в 1944 году Мандельштам [2]. В 1955 -59 г.г. Сивухин и Пафомов показали, что обратные волны могут возникнуть в случае отрицательных проницаемостей  $\varepsilon < 0, \mu < 0$ . Так как во многих формулах электродинамики встречаются квадратные корни из проницаемостей, важен правильный выбор ветви квадратного корня в этих формулах. В 1967 году Веселаго предложил считать показатель преломления  $\sqrt{\varepsilon\mu}$  сред с отрицательными проницаемостями отрицательным и использовать его для характеристики подобных сред [3]. Понятие отрицательного показателя преломления получило широкое распространение, хотя высказывались мнения о нецелесообразности его использования [4], [5].

Исследования сред с отрицательными проницаемостями открывают заманчивые перспективы воспроизведения эффектов ближнего поля, достижения субволнового разрешения оптических изображений, создания всенаправленных концентраторов и коллекторов энергии солнечного света, субволновых датчиков, создания объемной фотографии, оптической маскировки, что недостижимо в обычной оптике [6].

В связи с исключительной актуальностью этих проблем появились предложения изучать распространение волн в среде с отрицательным показателем преломления в общем курсе физики [7]. Однако использование отрицательного показателя преломления требует большой осмотрительности, так как во многих случаях применять его нельзя. В данной статье приведены некоторые примеры, иллюстрирующие методические трудности в использовании отрицательного показателя преломления.

### 2. Отрицательное преломление

Опишем сначала основные отличительные свойства прозрачной среды, в которой электрическая и магнитная проницаемости  $\varepsilon < 0, \mu < 0$  одновременно отрицательны. В этом

случае показатель преломления  $\sqrt{\varepsilon}\sqrt{\mu} = n < 0$  отрицателен. В формальном соответствии с законом преломления Снеллиуса луч, преломленный в такую среду, лежит с той же стороны от нормали к границе раздела, что и падающий луч, в отличие от случая обычного преломления (рис.1). Преломление оказывается «отрицательным». Расходящиеся из точечного источника лучи после пересечения плоской границы среды с отрицательным преломлением далее не расходятся, а фокусируются в изображающую точку, несмотря на отсутствие кривизны преломляющей поверхности или на отсутствие неоднородности среды [3].

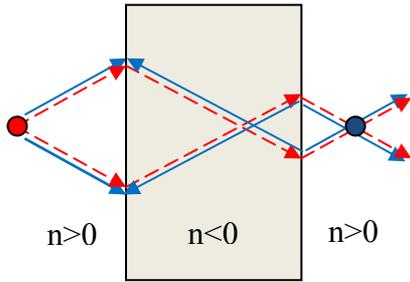


Рис. 1. Отрицательное преломление

показано отрицательное преломление: лучи энергии изображены красными стрелками, а перенос фазы изображен синими стрелками.

Возможность обратных волн следует уже из формулы Релея (1877) для групповой скорости  $u = v - \lambda(dv/d\lambda)$ . Видно, что при достаточно сильной зависимости фазовой скорости  $v$  от длины волны  $\lambda$  групповая скорость переноса энергии и фазовая скорость могут быть разного знака. Нетрудно увидеть, что плоская квазимонохроматическая электромагнитная волна  $\exp(-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  в «дважды отрицательной среде»  $\varepsilon < 0, \mu < 0$  как раз переносит энергию в направлении, противоположном фазовой скорости  $\mathbf{v} = (\omega/k)(\mathbf{k}/k)$ . Действительно, согласно уравнениям Максвелла для плоской монохроматической волны имеют место известные соотношения

$$[\mathbf{k}\mathbf{H}] = -(\varepsilon/\omega)\mathbf{E}, \quad [\mathbf{k}\mathbf{E}] = (\mu/\omega)\mathbf{H}. \quad (1)$$

Электрический  $\mathbf{E}$  магнитный  $\mathbf{H}$  и волновой  $\mathbf{k}$  векторы образуют при  $\varepsilon > 0, \mu > 0$  правую тройку векторов, а при  $\varepsilon < 0, \mu < 0$  - левую тройку. В случае левой тройки  $(\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{k})$  вектор Пойнтинга  $\mathbf{S} = (c/4\pi)[\mathbf{E}\mathbf{H}]$  плотности потока энергии направлен навстречу волновому вектору  $\mathbf{k}$ , то есть навстречу фазовой скорости.

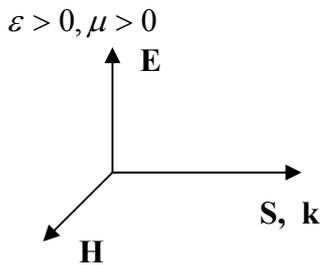


Рис. 2а. Векторы волны в правой среде

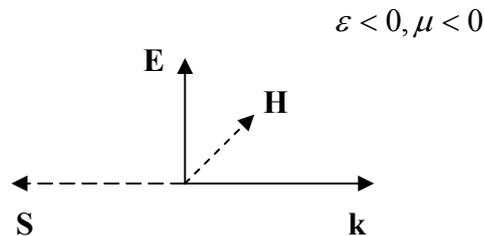


Рис. 2б. Векторы волны в левой среде

В связи с этим «отрицательную среду» с  $\varepsilon < 0, \mu < 0$  называют также левой средой [3]. Так как в большинстве встречающихся в оптике случаев скорость, с которой распространяется энергия, является групповой скоростью  $\mathbf{u} = d\omega/d\mathbf{k}$ , среду, в которой направление переноса энергии и фазы противоположны, часто называют средой с отрицательной групповой скоростью. Употребляются также такие названия, как среда Веселаго, среда с отрицательным преломлением, среда с отрицательной рефракцией.

Стоит заметить, что отрицательное преломление можно ожидать также в акустике. Имеются, как и в случае электродинамики, две материальные константы, определяющие фазовую скорость звука  $v = \sqrt{1/\eta\rho_0}$  – средняя фоновая плотность  $\rho_0$  и сжимаемость  $\eta$ . В работе [8] численным моделированием показано, что в дважды отрицательной акустической среде возможно отрицательное преломление.

Электромагнитная среда с отрицательными проницаемостями  $\epsilon < 0, \mu < 0$  в микроволновой области была осуществлена в виде решетки медных стерженьков и разомкнутых колечек с периодом решетки, меньшим длины волны, и отрицательное преломление было получено экспериментально (Shelby, Smith, Schultz, 2001) [9].

Другое, также недавно экспериментально подтвержденное (Xi Set al., 2009) явление в среде с отрицательным преломлением – это обращенный эффект Вавилова-Черенкова, предсказанный Пахомовым в 1955 году [3], [10]. Этот эффект мы проиллюстрируем с помощью рис.3. Заряд со скоростью  $V$ , превышающей фазовую скорость  $v = c/n$  волны, излучает энергию в направлении скорости переноса  $u$  энергии по образующей линии конуса под углом  $\theta$  к скорости заряда, причем  $\cos\theta = (c/n)/V$ .

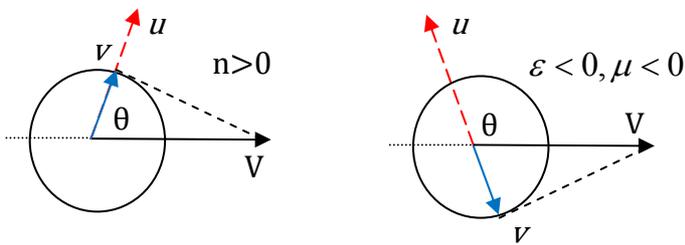


Рис. 3. Излучение Вавилова-Черенкова

распространения волны с отрицательной групповой скоростью – это обращение эффекта Доплера (рис.4) [3], встречающееся в лампах обратной волны. При движении наблюдателя навстречу потоку энергии волны частота меняется по закону  $\nu = \nu_0 + Vn/c$ , то есть уменьшается для левой среды, в которой  $n < 0$ . Если доплеровская частота увеличивается в правой среде, то уменьшается в левой среде и наоборот.

### 3. Некоторые трудности использования отрицательного показателя преломления

Уже в первой статье Веселаго [3], в которой было предложено использовать отрицательные значения для показателя преломления, сразу была сделана оговорка относительно формул Френеля для амплитудных коэффициентов отражения и пропускания: в эти формулы надо подставлять положительные значения для показателя преломления даже в случае отрицательного преломления. Более того, почти через полвека в рубрике журнала УФН «60 секунд: авторы УФН о науке, о себе и о жизни», вып.4, 2013, В.Г. Веселаго говорит: «Сейчас назрела необходимость критического анализа всех формул классической электродинамики, в которые входят величины проницаемостей или коэффициента преломления. Очень многие из этих формул справедливы только при положительных значениях этих величин, и подстановка в них отрицательных значений приводит к грубым ошибкам. Поэтому сейчас многие из этих формул нуждаются в корректировке».

По-видимому, есть достаточно жесткие и пока не ясно очерченные границы для безболезненного применения понятия отрицательного показателя преломления. Рассмотрим несколько примеров.

При отрицательном показателе преломления угол между скоростью энергии излучения и скоростью частицы тупой. Энергия покидает частицу, тогда как фазовый фронт набегаёт на частицу. В обычном случае положительного показателя преломления и энергия, и фаза убегают от частицы.

#### Еще одна важная особенность

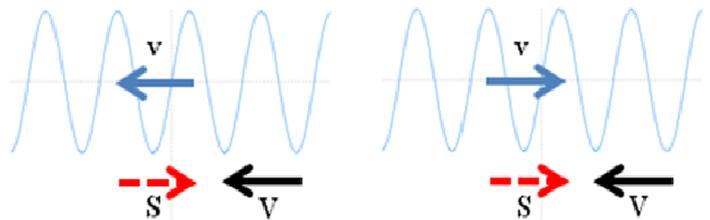


Рис. 4. Эффект Доплера в левой и правой средах

3.1. *Формулы Френеля при отрицательном преломлении.*

Рассмотрим формулы Френеля для амплитудных коэффициентов отражения и пропускания волны в простом случае нормального падения:

$$\rho = \frac{n-1}{n+1}, \quad \tau = \frac{2}{n+1}. \quad (2)$$

Применяя эти формулы к случаю среды с отрицательным показателем преломления, получаем абсурдные результаты, так как модули коэффициентов отражения и пропускания могут быть сколь угодно большими:  $|\rho| > 1$ ,  $|\tau| > 0$ . Причина состоит в том, что в подавляющем большинстве формул в оптике магнитная проницаемость принимается равной единице. Однако магнитная и электрическая напряженность поля в волновой зоне связаны между собой соотношением  $H = \sqrt{\varepsilon/\mu}E = (n/\mu)E$ , и для сред с отрицательными  $\varepsilon < 0, \mu < 0$  надо обязательно учитывать отличие магнитной проницаемости от единицы [11]. Поделив в стандартных формулах Френеля показатель преломления на магнитную проницаемость, получим правильные соотношения, пригодные и для отрицательного показателя. Ясно, что одного только показателя преломления для полного описания волн при отрицательном преломлении недостаточно и фактически нужно знать в случае изотропных сред два независимых параметра  $\sqrt{\varepsilon}$ ,  $\sqrt{\mu}$ , либо две их независимые комбинации, например  $(n = \sqrt{\varepsilon}\sqrt{\mu}, \zeta = \sqrt{\mu}/\sqrt{\varepsilon})$  или  $(n = \sqrt{\varepsilon}\sqrt{\mu}, \mu)$ .

3.2. *Принцип Ферма при отрицательном преломлении*

Веселаго показал, что при отрицательном преломлении остается справедливым принцип Ферма экстремальности оптической длины пути, но нарушается соответствие оптической длины времени распространения света вдоль луча [9].

Нетрудно понять это утверждение.

При отрицательном преломлении, как видно на рис.5, оптическая длина пути между точками на ломаном луче  $AOB$

$$L_{AB} = n_A \left( \sqrt{(l+x)^2 + a^2} \right) + n_B \left( \sqrt{x^2 + b^2} \right) \quad (3)$$

экстремальна при условии

$$\frac{\partial L_{AB}}{\partial x} = n_A \sin \varphi_0 + n_B \sin \varphi_1 = 0, \quad (4)$$

то есть когда формально выполняется закон преломления, причем  $n_A/n_B < 0$ .

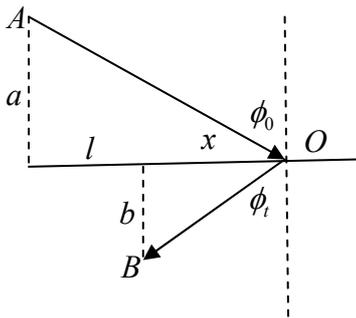


Рис. 5. Принцип Ферма при отрицательном преломлении

Следовательно, при отрицательном преломлении колебания, перенесенные по путям в окрестности луча, синфазны, что и составляет волновую трактовку принципа Ферма. Однако выразить эту синфазность в шкале времени невозможно, поскольку на оптический путь в отрицательной среде  $n_B OB = ct < 0$  должно затрачиваться отрицательное время. Такую ситуацию можно объяснить тем, что оптическая длина пути представляет собой интеграл по соответствующей траектории, то есть в элементе оптического пути  $ndl = cdl/v$  геометрический элемент  $dl$  луча по определению положителен. Следовательно, при отрицательной фазовой скорости  $v$  этот элемент никак не связан с движением фазы в противоположном направлении и не определяется каким-либо отрезком времени этого движения.

### 3.3. Принцип Гюйгенса при отрицательном преломлении

При отрицательном преломлении фаза преломленной волны, уносящей энергию от границы с групповой скоростью  $u_t$ , набегаёт на границу с фазовой скоростью  $v_t$ , как показано на рис.6., и здесь на границе ее движение пресекается. Таким образом, точки границы при отрицательном преломлении служат не источниками, а стоками фазы.

В этом случае классическое геометрическое построение вторичных волн Гюйгенса, дающее волновое объяснение преломлению волн, теряет смысл. Вероятно, по этой причине при описании отрицательных сред принцип Гюйгенса не упоминают. Построение в духе Гюйгенса для преломления теперь должно показывать, что за время, пока падающий фронт из первой точки преломления 1 достигнет второй точки 2, преломленный в первой точке преломления фронт должен придти в эту вторую точку (рис.6). Это означает, что во вторую точку стягивается фронт сходящейся сферической волны, касающийся фронта, преломленного в первой точке. Таким образом, представление о вторичных источниках на поверхности теряет привычную наглядность.

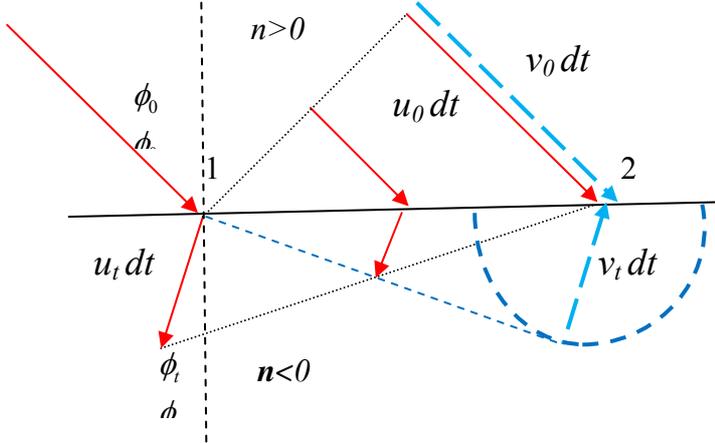


Рис. 6. Построение в духе Гюйгенса для отрицательного преломления

Конечно, это не означает нарушения принципа Гюйгенса в том смысле, что поле в ограниченном объеме определяется суперпозицией вкладов полей, связанных с элементами граничной поверхности. Пользуясь определениями эффективных поверхностных токов на источнике Гюйгенса с площадью  $dA$  волны через напряженности поля  $E = H\sqrt{\mu/\varepsilon}$ , представим поле вторичной волны Гюйгенса [12] на расстоянии  $R$  от источника в сферической системе координат в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}(\mathbf{r}') &= EdA \left( \frac{-ik_0 \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\mu}}{4\pi} \right) \left( \frac{\exp(ik_0 \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\mu} R)}{R} \right) (1 + \cos \theta) \{ \mathbf{i}_\theta \cos \phi - \mathbf{i}_\phi \sin \phi \} \\ \mathbf{h}(\mathbf{r}') &= HdA \left( \frac{-ik_0 \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\mu}}{4\pi} \right) \left( \frac{\exp(ik_0 \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\mu} R)}{R} \right) (1 + \cos \theta) \{ \mathbf{i}_\theta \sin \phi + \mathbf{i}_\phi \cos \phi \} \end{aligned} \quad (5)$$

Переход к отрицательным проницаемостям, то есть к отрицательному волновому числу  $k = k_0 \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\mu}$ , означает переход от расходящихся волн Гюйгенса к сходящимся волнам. При этом поле вектора Пойнтинга остается неизменным. Таким образом, отрицательный показатель преломления в электромагнитном векторном принципе Гюйгенса дифракционного распространения волны соответствует отрицательному преломлению.

Следует заметить, что фазы вторичных волн Гюйгенса при дифракции описываются обычно с помощью оптических длин путей от точек отверстия до точек наблюдения. Следовательно, описание картины дифракции в среде с отрицательным преломлением с помощью лучей с соответствующими оптическими длинами пути, в том числе отрицательными, вполне корректно, подобно рассмотренному выше принципу Ферма. При этом стягивающиеся к стокам Гюйгенса сферические фазовые фронты представляют собой опережающие фазы, движущиеся навстречу энергии.

#### 4. Вопрос об электромагнитном давлении в среде с отрицательной рефракцией

Одна из трудностей в понимании отрицательного преломления связана с вопросом об электромагнитном давлении. Традиционно световое давление связывают с передачей импульса телу при отражении или поглощении. Естественно требовать, чтобы классическая картина баланса импульсов соответствовала квантовому рассмотрению и удовлетворяла релятивистским законам. Импульс волны, рассматриваемой как поток квазифотонов в среде, определяется тем, что импульс квазифотона  $\mathbf{p} = (\mathbf{k}/k)\hbar k_0 n$  задается волновым вектором. С этой точки зрения импульс квазифотона в среде с отрицательной рефракцией направлен противоположно волновому вектору. В этом случае поглотитель на пути квазифотона поглощает импульс, направленный от поглотителя в среду, и оказываемое давление отрицательно [3,13]. В то же время есть мнение в пользу того, что электромагнитное давление всегда положительно, так как импульс поля переносится в направлении вектора Пойнтинга [5]. Действительно, из релятивистских формул для симметричного тензора энергии-импульса следует, что плотность импульса поля связана с вектором Пойнтинга известным соотношением  $\mathbf{g} = \mathbf{S}/c^2$ . Таким образом, нет единой точки зрения относительно электромагнитного давления в среде с отрицательной рефракцией

Представление об отрицательном электромагнитном давлении непривычно, так как обычно в однородной среде или в однородном поле плотность энергии  $w$  прямо пропорциональна давлению  $p$ . В идеальном молекулярном газе  $p = (2/3)w$ , в фотонном газе  $p = w/3$ , в направленном потоке фотонов в плоской волне  $p = w$ . Отрицательное давление означает с этой точки зрения, что либо коэффициент пропорциональности между плотностью энергии и давлением отрицателен, либо сама плотность энергии отрицательна. На первый взгляд, осуществляется второй из этих случаев, так как согласно привычной формуле  $w = (1/8\pi)(\epsilon E^2 + \mu H^2)$  плотность энергии отрицательна при  $\epsilon < 0, \mu < 0$ . Однако с учетом дисперсии плотность энергии дается формулой Бриллиуэна [14]

$$w = \left( \frac{1}{8\pi} \right) \left( \frac{\partial \epsilon \omega}{\partial \omega} E^2 + \frac{\partial \mu \omega}{\partial \omega} H^2 \right), \quad (6)$$

то есть может быть положительной при любых знаках проницаемостей. При этом в волновой зоне, для которой  $H = \sqrt{\epsilon/\mu} E$ , справедлива формула Сивухина [1]

$$w = \frac{c^2}{4\pi\mu} \frac{k}{\omega} \frac{\partial k}{\partial \omega} = \frac{c^2}{4\pi\mu v} > 0, \quad (7)$$

В среде с отрицательным преломлением  $\mu < 0$ , поэтому  $vi < 0$ , и формула Сивухина подтверждает, что фазовая скорость  $v$  противоположна групповой скорости  $u$ . Далее возникает вопрос о том, направлен ли импульс по фазовой или по групповой скорости.

Вопрос об импульсе поля в среде труден, так как в волновое движение в среде вследствие поляризации вовлечено вещество. Определение импульса поля в среде неоднозначно, и возможен выбор между импульсом, например, в согласии с несимметричным тензором энергии-импульса Минковского или импульсом в согласии с симметричным тензором Абрагама [10]. По формулам для плотности импульса  $\mathbf{g}^A = \mathbf{S}/c^2$  по Абрагаму и  $\mathbf{g}^M = \epsilon\mu \mathbf{g}^A$  по Минковскому плотность импульса и вектор Пойнтинга всегда одинаково направлены по Абрагаму, но противоположны по Минковскому при разных знаках проницаемостей. Можно также обратиться к несимметричному тензору Полевого-Рытова для плоской квазимонохроматической волны [10, 15, 16]. Этот тензор замечателен тем, что его элементы выражены через компоненты фазовой и групповой скоростей в явной форме:

$$T^{jk} = \begin{bmatrix} \sigma^{\alpha\beta} & \mathbf{g}^{\alpha c} \\ S^{\beta/c} & w \end{bmatrix}, \quad (8)$$

где тензор напряжений Максвелла  $\sigma^{\alpha\beta} = -(w/\omega)k^\alpha u^\beta$ ,  $w$  - плотность энергии,  $\omega$  - частота,  $k^\alpha$  - волновое число,  $u^\beta$  - групповая скорость,  $(\alpha, \beta) = 1, 2, 3$ . Вектор Пойнтинга

$S^\beta = cT^{4\beta} = (w/c)\sqrt{1-u^2/c^2}u^\beta$  определяется групповой скоростью, тогда как плотность импульса  $g^\alpha = T^{\alpha 4}/c = (w/c)k^\alpha$  направлена по фазовой скорости, и импульс Полевого-Рытова не обязательно направлен по потоку энергии.

В то же время давление в поле равно плотности потока импульса, определяемого тензором натяжений поля. Согласно Макарову и Рухадзе [10], электромагнитное давление нужно определять тензором натяжений Питаевского, с которым, в частности, согласуется тензор натяжений Полевого-Рытова. При таком подходе давление  $p = -\sigma^{\alpha\alpha} = (w/\omega)k^\alpha u^\alpha$ , то есть с этой точки зрения в случае противоположных знаков фазовой и групповой скоростей давление поля отрицательно.

Таким образом, вопрос об электромагнитном давлении в среде непременно влечет за собой погружение в дискуссию о тензоре энергии-импульса поля в веществе [10], и такая дискуссия в случае отрицательного показателя преломления усложняется.

### Заключение

При изучении оптики сред с отрицательной рефракцией в общем курсе физики понятие отрицательного показателя преломления следует применять с большой осмотрительностью.

В подавляющем большинстве формул в оптике магнитная проницаемость принимается равной единице. Но в волновой зоне электрическое поле и магнитное поле связаны между собой импедансом  $\sqrt{\varepsilon/\mu}$ . Поэтому одного только показателя преломления для полного описания волн при отрицательной рефракции недостаточно, так как полную электродинамическую характеристику изотропных сред дают два параметра  $\sqrt{\varepsilon}$ ,  $\sqrt{\mu}$  или их две независимые комбинации.

Путь интегрирования для расчета оптической длины не связан с движением фазы в противоположном направлении при отрицательной рефракции и не определяется каким-либо отрезком времени. По этой причине трактовка принципа Ферма в шкале времени, а также классическое геометрическое построение вторичных волн Гюйгенса теряют смысл. Тем не менее, принцип Гюйгенса о том, что поле в ограниченном объеме складывается из элементарных полей, связанных с элементами граничной поверхности, остается справедливым.

Вопрос о давлении поля в среде с отрицательной рефракцией особенно труден, так как надо принимать во внимание неоднозначность в выборе тензора энергии-импульса поля в среде.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.П. Виноградов, А.В. Дорофеев, С. Зухди // УФН 2008. Т. 178. С. 511-518.
2. Л.И. Мандельштам. Лекции по оптике, теории относительности и квантовой механике. - М.: Наука, 1972.
3. В.Г. Веселаго // УФН. 1967. Т. 92. С. 517-526.
4. С.Г. Раутиан // УФН 2008. Т. 178. С. 1017-1024.
5. М.В. Давидович // Известия Саратовского Университета, сер. Физика. 2011. Т.11. Вып.1. С. 44-47.
6. А.В. Кильдишев, В.М. Шалаев // УФН. 2011. Т. 181. С. 59-70.
7. А.А. Мамалуй и др. // Физическое образование в вузах. 2013. Т. 19. № 1. С.8-18.
8. В.А. Буров // УФН. 2011. Т. 181. С.1205-1211.
9. В.Г. Веселаго // УФН. 2002. Т. 172. С. 1215-1218.
10. В.П. Макаров, А.А. Рухадзе // УФН. 2011. Т. 181. С. 1357-1368.
11. В.Г. Веселаго // УФН. 2003. Т. 173. С. 790-794.
12. В.В. Никольский. Электродинамика и распространение радиоволн. - М.:Наука, 1973.
13. И.М. Франк // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т.28. Вып.7. С. 482-485.
14. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. - М.:Наука, 1982.
15. В.Г. Веселаго // УФН. 2009. Т.179. С. 689-694.
16. В.Г. Полевой, С.М. Рытов // УФН. 1978. Т. 125. С. 549-505.

## ЧТОБЫ УВИДЕТЬ РАДУГУ НУЖНО ПЕРЕЖИТЬ ДОЖДЬ...

Ю. В. Усольцева

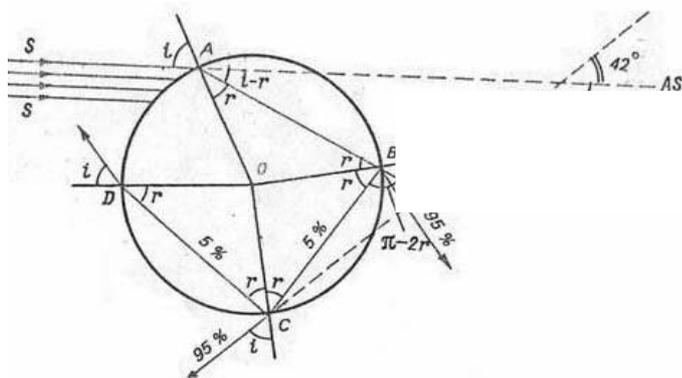
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия

В статье рассмотрен вопрос о возникновении радуги. Материал рассчитан на учащихся старших классов школ и студентов первых курсов университетов.

Вряд ли найдется человек, который не любовался бы радугой. Появившись на небе, она невольно приковывает внимание. Первая попытка объяснить радугу как естественное явление природы была сделана в 1611 г. архиепископом Антонио Доминисом. Но так как его взгляды расходились с библейскими, рукописи его были сожжены, а сам он был приговорен к смертной казни [1].

Радуга возникает из-за того, что солнечный свет преломляется и отражается капельками воды. В результате белый свет разлагается в спектр. Наблюдатель, который стоит спиной к источнику света, видит разноцветное свечение, которое исходит из пространства.

Итак, пусть параллельный пучок солнечных лучей падает на каплю (рис. 1). Посмотрим, как ведет себя верхний луч  $S$  на рисунке, приведенном ниже. Он попадает на поверхность капли в точку  $A$ . Здесь происходит преломление, и луч доходит до точки  $B$ . В этой точке энергия отражается и попадает в точку  $C$ . В точке  $C$  часть энергии выходит наружу, а часть отражается и доходит до точки  $D$ . История повторяется до тех пор, пока вся энергия не выйдет наружу. В зависимости от того, сколько внутренних отражений произойдет внутри капли, можно сделать вывод, сколько радуг будет на небосводе. (В лабораторных условиях удавалось достичь результата, где была видна радуга сотого порядка.)



1. Ход светового луча в капле при образовании первой и второй радуг [2]

Чаще всего наблюдается первичная радуга, при которой свет претерпевает одно внутреннее отражение. В первичной радуге красный цвет находится снаружи дуги, её угловой радиус составляет  $40-42^\circ$ . [3]

Иногда можно увидеть ещё одну, менее яркую радугу вокруг первой. Это вторичная радуга, которая образована светом, отражённым в каплях два раза. Во вторичной радуге «перевернутый» порядок цветов — снаружи находится фиолетовый, а внутри красный. Угловой радиус вторичной радуги  $50-53^\circ$ . Небо между двумя радугами обычно заметно более тёмное, эту область называют полосой Александра.

«...Глаз наблюдателя, находящегося вне зоны дождя, видит над горизонтом радугу в виде разноцветной полосы на расстоянии обычно 1-2 км. (Эта дуга является геометрическим местом точек выхода световых лучей, попадающих в глаз наблюдателя из множества капель)...» [4] Это не так! Ведь радугу можно увидеть и на фонтане, и на брызгах из пульверизатора! Когда мы смотрим на радугу, то глаз наводим вдаль, практически на бесконечность.

Для наблюдателя на земле радуга обычно выглядит как дуга, но стоит подняться на какую-либо высокую точку планеты (на гору) или посмотреть на радугу с самолета, как она непременно станет окружностью!

В заключении заметим, что:

- Радугу показывают только для тебя!
- Радугу можно увидеть не только днем, но и ночью!
- Мы никогда не сможем достичь конца радуги!
- Согласно поверьям многих африканских народов, в тех местах, где радуга касается земли, можно найти клад (драгоценные камни, раковины каури или бисер) [5] !

Радуга это такое явление, которым можно наслаждаться бесконечно, поэтому любуйтесь радугой!

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.Д. Трифонов // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 7. С. 54
2. Элементарная теория радуги. — Владивосток 2001г. (<http://www.referats.net/pages/referats/rkr/page18978.html>)
3. Р. Декарт «О радуге» ([http://znaniya-sila.narod.ru/people/003\\_02.htm](http://znaniya-sila.narod.ru/people/003_02.htm))
4. О.В. Комиссарова // ФИЗИКА- ПС. 2001. №14. С.7.
5. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Радуга>

### ПРОСТАЯ ВЕЛИКАЯ МЫСЛЬ

*М.А. Старшов, С.В. Чурочкина*

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

В статье обсуждается опыт Рёмера. Материал рассчитан на учащихся старших классов школ и студентов первых курсов университетов.

Достаточно заглянуть в три-четыре учебника по физике университетского уровня, чтобы увидеть как минимум столько же различных описаний и объяснений знаменитого «опыта Рёмера» и догадаться, что никакого опыта не было, зато было много Рёмеров и полученных ими «результатов». Чаще всего сообщается об измеренной или вычисленной этим датским астрономом скорости света величиной в триста тысяч километров в секунду. Однако уверенно называют и 215, и 220, и 222, и 301 тысячи, для большего правдоподобия возникают числа 214300, 300870 или 138000 миль в секунду. Даже есть значение 40000 миль – «географических».

Хоть бы кто-нибудь вспомнил, что в 1676 г не было никаких километров, секунды могли быть не совсем такие, как сегодня, и только один автор признал, что Рёмер не назвал никакой конкретной величины скорости света.

Между прочим, даже даты великого события встречаются разные – 1675, 1676 и 1666 (этот год встретился только в курсе физики Путилова К.А. и Фабриканта В.А. И в этом случае открытие сделал молодой человек ровно двадцати двух лет. Бывает, конечно...)

Тогда в чём же величие, привлекательность и значение работы Олафа Рёмера? Ситуация похожа на одну из драм идей, которыми заполнена история любой науки.

Прежде всего, следует отметить огромные трудности, стоявшие перед астрономами того времени. Не было хороших телескопов, не было точных часов – после Галилея прошло всего три десятка лет, не было надёжных данных по расстояниям в космосе. Почти полгода Юпитер находится позади Солнца. Тем не менее Дж. Кассини заметил колебания длительности оборота первого спутника Юпитера в пределах 15 секунд в большую и меньшую сторону, и как раз эти едва заметные вариации сумел объяснить молодой сотрудник Парижской обсерватории Оле Рёмер. Однако идея Рёмера не нашла понимания у французских академиков и от него отрёкся сам Кассини [1].

Скорее всего, Рёмер летом 1676 г. обнаружил максимальное уменьшение периода обращения Ио порядка 15 секунд, связал это с наибольшей скоростью сближения Земли и

Юпитера и предсказал практическое постоянство периода Ио в ноябре того же года, поскольку в это время Земля должна двигаться почти параллельно орбите Юпитера.

Наблюдения затмений Ио в ноябре 1676 г. достаточно убедительно подтвердили предсказания Рёмера и его вывод о конечности скорости света. Одним из первых современников, понявших всю силу идеи Рёмера, был И. Ньютон, верно рассчитавший после этого, что свету требуется семь или восемь минут часа, чтобы достичь Земли от Солнца [2].

В настоящее время этот эпизод истории физики стал как бы обязательным номером любого учебника оптики, но предстаёт совершенно искажённым, переходя из рук в руки, а красивое решение Рёмером этой сложнейшей задачи очень полезно для практики преподавания физики. Сегодня задача представляется совершенно элементарной. В тот момент земного года, когда линейная скорость Земли совпадает по направлению с линией Земля-Юпитер, измеряемая длительность одного оборота ближайшего к Юпитеру спутника Ио на 15 секунд отличается от истинного значения. За время оборота Ио – 42 часа 27 минут 34 секунды Земля со скоростью практически 30 км/с смещается на четыре с половиной миллиона километров. Именно это расстояние свет проходит за 15 секунд, и отсюда находим значение его скорости 300000 км/с. Только после такого измерения деление известного диаметра земной орбиты на полученное значение скорости света приводит к популярной «задержке» затмения Ио в 1000 секунд, или 16 минут. Но это не может быть увеличением длительности одного оборота Ио, поскольку за полгода, пока Земля удаляется от Юпитера на величину диаметра своей орбиты, Ио совершает не один оборот, а почти сотню.

Такое простое решение старинной задачи совершенно не умаляет значения научного подвига Оле Рёмера. Если он и не определил скорость света, то вопреки традиции и привычке доказал её конечность.

По всей видимости, ближе всего к пониманию смысла открытия Олафа Рёмера подошёл Г. Липсон [3], но даже у него приводится бесполезная таблица наблюдаемых затмений спутника Юпитера. Для части этих событий приведена моменты начала, тогда как моменты окончания – для других затмений. Однако чётко говорится о максимальном отклонении периода Ио в 15 секунд, и отсутствует время прохождения светом диаметра земной орбиты, обычно совершенно запутывающее картину явления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Льюэли, История физики. М., МИР. 1970.
2. И. Ньютон, Лекции по оптике. М., Изд-во АН СССР. 1946.
3. Г. Липсон, Великие эксперименты в физике. М. МИР, 1972.

#### TERMS IN DICTIONARIES

*Arina O. Shelyugina*  
Saratov State University, Russia

Since words and their meanings develop over time, dictionary entries are organized to reflect these changes. Dictionaries may either list meanings in the historical order in which they appeared, or may list meanings in order of popularity and most common use.

#### Introduction

A dictionary is a collection of words in one or more specific languages, often listed alphabetically, with usage information, definitions, etymologies, phonetics, pronunciation, and other information; or a book of words in one language with their equivalents in another, also known as a lexicon.

The Oxford English Dictionary defines a dictionary as a "book dealing with the individual words of a language (or certain specified class of them) so as to set forth their orthography, pronunciation,

signification and use, their synonyms, derivation and history, or at least some of these facts, for convenience of reference the words are arranged in some stated order, now in most languages, alphabetical, and in larger dictionaries the information given is illustrated by quotations from literature".

### Methodology

The classification of dictionaries is a very important aspect of lexicography. The entire work of dictionary making from the planning stage to the preparation of press copy, at its different stages, viz. collection of materials, selection and setting of entries and arrangement of entries and their meanings is largely governed on the basis of which the dictionary is classified.

Dictionaries can be classified into different types on the basis of several criteria, varying from the nature of the lexical entry to the prospective user of the dictionary. Below are presented some main criteria for the classification of dictionaries.

1. Density of entries: whether the word list is general or restricted and special? Does it also cover regional and social dialects, jargons and slangs and archaisms?
2. The number of languages involved: monolingual, bilingual, multilingual etc.
3. The nature of entries: whether lexical only or also encyclopaedic, the degree of concentration on strictly lexical data.
4. Axis of time: whether diachronic (dynamic) or synchronic (static).
5. Arrangement of entries: alphabetical or semantic or causal.
6. Purpose: whether normative or referential.
7. The prospective user: whether meant for the general reader to find out general linguistic information or for special users to know some special aspects of the lexical unit say etymology etc.? Is it meant for the general language or only for the language of literature, there too, the language of some author, here again the language of some of his works?

All the existing dictionaries may be subdivided into two groups:

1. non-linguistic or encyclopaedic dictionaries (encyclopaedias) and
2. linguistic or philological dictionaries. Linguistic dictionaries may be monolingual or one-language (unilingual) dictionaries and bilingual - in two languages (sometimes in several languages, called multilingual or polyglot dictionaries). Unilingual explanatory dictionaries are those in which every word is explained and defined in the same language.

With regard to time unilingual dictionaries are subdivided into diachronic and synchronic or descriptive.

Linguistic dictionaries are also subdivided into general and specialized dictionaries.

General dictionaries represent the vocabulary as a whole with a degree of completeness depending upon the scope and bulk of the dictionary.

Specialized dictionaries cover only a certain specific part of the vocabulary, for example, terminological dictionaries, phraseological dictionaries, dictionaries of slang; dictionaries of synonyms, antonyms, homonyms, etc.

One of the most common types of specialized dictionary is what is often referred to in English as a technical dictionary. These dictionaries cover the [terminology](#) of a particular subject field or discipline. As described in Nielsen, dictionaries of this type can be classified in various ways. A dictionary that covers more than one subject field is called a [multi-field dictionary](#); one that covers one subject field is called a [single-field dictionary](#); and one that covers a limited part of a subject field is called a [sub-field dictionary](#). A technical dictionary that attempts to cover as much of the relevant terminology as possible is called a [maximizing dictionary](#), whereas one that attempts to cover only a limited part of the relevant terminology is called a [minimizing dictionary](#) [1].

The special dictionaries may be classed into the following groups on the basis of the nature of their word lists:

1. Their covering special geographical regions, social dialects or special spheres of human activity,
2. Their formal shape,
3. Their semantic aspect and their relational value in the lexical stock of the language

4. Their collocational value,
5. Special language units and others.

The first group includes the dictionaries of the following:

- a) dialects,
- b) technical terms - glossaries
- c) special professions, arts and crafts etc.,
- d) slangs, jargons and argot etc.

The dictionary of technical terms deals with technical terms in a language. Terminology is a major and vital part of the vocabulary of any language. These dictionaries are generally prepared by special bodies and commissions formed specially for the purpose. They contain either terms peculiar to a particular subject field or general words with special meanings for special fields. [2]

Closely related to the dictionaries of technical terms are those of different professions, trades, crafts, sports etc. These dictionaries present words peculiar to a particular professions e.g. Dictionary of fishing terms etc.

Specialized dictionaries can have various functions, i.e. they can help users in different types of situation. Monolingual dictionaries can help users understand and produce texts, whereas bilingual dictionaries can help users understand texts, translate texts and produce texts.

Since words and their meanings develop over time, dictionary entries are organized to reflect these changes. Dictionaries may either list meanings in the historical order in which they appeared, or may list meanings in order of popularity and most common use.

Dictionaries give different meanings of the word:

1. Direct meaning
2. Derivative meaning
3. Metaphoric (idiomatic) meaning
4. Terminological (special) meaning

Terminology refers to a technical vocabulary, i.e. a collection of terms which has a certain *coherence* because the terms belong to a *single subject area*.

The conceptual system underlying terms belonging to a subject field or domain show such a close *generic, hierarchical or associative relationship* that it is impossible to regard them as common words belonging to the general vocabulary of the layperson. [3]

The terminology (vocabulary) of a subject is the group of terms (words) that are typically used in the specific subject.

A dictionary containing terms is known as:

- a technical dictionary,
- a subject dictionary,
- a term list,
- a terminological dictionary or
- a dictionary for specialised purposes

The Macmillan English Dictionary for Advanced Learners was conceived, compiled and edited by the Reference and Electronic Media Division of Bloomsbury Publishing Plc. Managing editor is Michael Mayor.

As for the components or the structure of this Dictionary it's the following:

Some words have more than one entry because they belong to a different word class although they are spelt the same.	acid <sup>1</sup> // noun **
The small number at the end of the headword tells you that there's more than one entry for	1[C/U] a chemical substance with a PH value (= a measure used in chemistry) of less than 7: hydrochloric acid – compare ALKALI 2 [U] informal the illegal drug LSD

this word.

Compound words are separate entries in the alphabetical list.

Some words are shown at the end of the entry for the word from which they are derived.

acid<sup>2</sup> // adj 1 very sour:

ACIDIC: Add more sugar if it tastes too acid. 2 containing acid or consisting of an acid: ACIDIC: These plants prefer an acid soil. 3 an acid remark or acid humour shows criticism in a way that is clever but cruel: ACERBIC.

'acid,house noun [U] a style of HOUSE music that developed in the US in the mid-1980s and became very popular in the UK in the late 1980s where it was played at RAVE parties

acidify // verb [I/T] to be - come an acid, or cause a substance to become an acid – acidification

// noun [U][4]

## Conclusion

There is no crucial difference between common language and specialised (technical) language – it is merely a continuum of registers, where words gradually change into terms and where meanings gradually become more specific.

## LITERATURE

1. Sandro Nielsen (1994): *The Bilingual LSP Dictionary*. Gunter Narr.
2. Sandro Nielsen (2010): "Specialised Translation Dictionaries for Learners". In: P. A. Fuertes-Olivera (ed): *Specialised Dictionaries for Learners*. Berlin/New York: de Gruyter, 69-82.
3. Arnold I.V., *English Word – Moscow*, 1973.
4. *The Macmillan English Dictionary for Advanced Learners*, Macmillan Publishers, 2007

## TERMINOLOGY PROCESSING: CONCEPTUAL APPROACH

*Svetlana V. Eremina, Alexander B. Pravdin*  
*Saratov State University, Russia*

The article is designed as an introduction to the terminology for the English language users rather than for linguists. The aim of the paper is to provide the specialists of various subject areas with some useful information on the principles of formation and functioning of the system of terms. The terminology is viewed as consisting of three entities which exist as a unity, and the analysis of which is possible only when considering the whole structure of the system of terms of a specific subject area. In this paper special attention is paid to the third entity of terminology, the system of concepts.

## Introduction

Terminology is a system of terms of a certain specific subject area. Terminology of any certain specific subject area is assumed to be an artificial language or language for specific purposes; it should be formed or developed by the specialists “artificially”. Only then the

language is introduced into the system of terms according to the definitions given also by the specialists. The definition is also developed according to the rules, considering the whole system of terms. [2, 3]

Terminology is also a theoretical study of ways and means the system of terms is formed and how it functions. It could also be regarded as a kind of methodology, that is, the theoretical study of developing the means of forming the system of terms.

Terminology processing could be considered as a complicated process aiming at improving the system of terms of a certain area for its better functioning.

This should be accomplished through synchronous analysis of three structural units of the system, or entities: system of terms (words), system of definitions and system of concepts.

As a theoretical study, terminology sets the following tasks: to account for sets of concepts as discrete entities of the knowledge structure; to account for sets of interrelated linguistic entities which are associated with concepts: they are structured according to cognitive principles; to establish a link between concepts and terms which is traditionally done by definitions. Definition fixes the precise reference of a term to a concept, albeit linguistically only.

### Methodology

The term is a specific lexical unit which is used to nominate a concept in a particular special language. e.g.

**phosphorescence** – (chem.) the greenish glow observed during the slow oxidation of white phosphorus in the air.

(phys.) a glow emitted by certain substances after having been illuminated by visible or ultraviolet light

(zool.) luminosity; production of light usually with little production of heat as glow-worms (*Chambers Technical Dictionary*) [4]

The term has a number of properties. According to the list of properties or features of terminology units [2, 3], 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, *structure-structural-structurization*, etc. [6]

Having a terminological definition means that the meaning of the term should be explicitly and unambiguously formulated and presented in the terminological English-English dictionary of a certain science. For example, *electron microscope- a form of microscope that uses a beam of electrons instead of a beam of light to form a large image of a very small object* [7]. Terminological definition is developed according to the rules of formulating the definition; it should reveal system relations of the terms, which, primarily, reflect the relations of the concepts. The definition contains a generic term presenting the whole group or class of phenomena (the generic term for *electron microscope* is *a form of microscope*) and a specific term which specifies the considered phenomena from the like ones (specific terms – *that uses a beam of electrons instead a beam of light; to form a large image of a very small object*).

As well as terminological units definitions are also system units being formed according to the logical laws of forming a system on the basis of various links between the units. Thus, the full list of requirements made to form a terminological definition may be presented as follows:

- there should be symmetry between the defined concept and the defining concept;
- definition should include only required and sufficient features of the described phenomena;
- definition should be given per genus (or per proximum genus) et differentian;
- definition should not define phenomena via itself;
- definition should not be negative;
- definition should not contain words in figurative meaning;
- definition should contain only standardized words, otherwise an unknown word will be defined via out-of-system word, i. e. also unknown word;
- definition should not have logical circle or tautology;
- definition should be correct from lexicological point of view. [1]

Terminology units are introduced into the system according to their definition. Since a science has already its own terminology a new word should acquire the definition formulated according to the system of concepts existing in the area of science. The expected problem here concerns borrowings from the terminology of the other area of science (or any other area of human activity). Those terms enter the new system with their own definition presenting the links of a certain specific subject area. They can even stay in the “host” system for some time until the borrowed terms fail to render the author’s message. This is the time when the specialists in this area together with terminologists should cooperate their efforts and formulate the new definition according to the principles and rules presented above.

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. According to the over authors, this feature is called context-free, since occurrence in a limited range of collocations is due to the reference meaning.[8] 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. [5]

A specific “task” of the term is to make morphological and conceptual correspondence evident.

Due to the polysemous nature of general language words and overlapping of types of meaning, general English words are often defined by listing the synonyms and their meaning often looks as common features of all the synonyms given, whereas the terminological definition should be different. It is a lexicological expression of meaning of terms; it provides the links between concepts and terms within a special subject field by Term – Definition – Concept equation; it can be described only by all concepts of the special subject field in which it occurs.

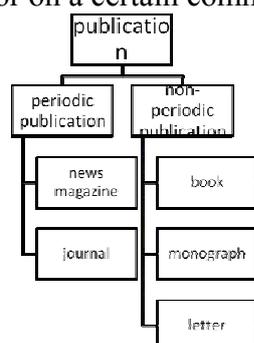
Linguistically speaking, there are three approaches to describe the concept: by definition, by the relationship with the other concepts (as expressed by the conceptual structure and realized by the linguistic form), and by the linguistic form itself, i. e., terms.

Different schools of thought have different definitions of the term “concept”. The most remarkable in their dignity are:

1. Concepts are mental constructs, abstractions which may be used in classifying the individual objects of the inner and outer world. (*British Standard Recommendation for the selection, formation and definition of technical terms*)
2. The objects of the field of knowledge and human activity, such as things, their properties, qualities, phenomena, etc. are represented by concepts. (*a UK proposal for the revision of ISO doc. R 704*)
3. The concept is a unit of thought, produced by grouping the individual objects related by common characteristics. (*draft of a German DIN document*)

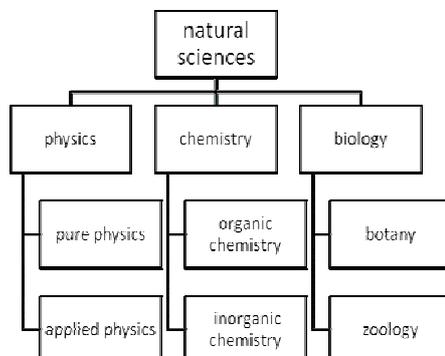
Theoretical study and systematization of the concepts are essentially the study and systematization of their relationships. Analyzing the types of these relationships two main groups could be distinguished, namely, hierarchical and non-hierarchical. Hierarchical are called logical whereas non-hierarchical are called ontological.

Examples of the first group demonstrate relations as “genus to species” which are based on inner links between individual features and qualities, or on a certain common characteristic, intention, etc.



Ontological relations are not hierarchical; they are based on external links of individual examples, on their contacts in space and time. They could reveal links of contiguity, such as, causality, sequence, descendence, etc.

The relations of partition (partity), that is, links between the whole and the part, or between individual parts of the whole are considered to be ontological, since they are realized within one system of concepts.



Since concepts can exist and be sensed only through their relationship based on logically various links, there could still be other relationships between the concepts in the system based on the links that do not imply involving the whole system. It would be more faithful to describe them rather than systematize.

The examples are given below:

phenomenon - measurement	e.g. light - Watt
process - method	e.g. storage - freeze-dry
process – product	e.g. weaving – cloth
object – form	e.g. book – paperback
material – state	e.g. iron - corrosion
material – product	e.g. steel - girder
cause –effect	e.g. explosion – fall-out
activity – place	e.g. coalmining – coalmine

Establishing relations between the concepts within the system and systems enables the terminologist to formulate the correct definition of the term first, and only then to develop a correct form of the term.

### Conclusions

As we have stated above, terminology of any specific subject area can be presented by the three systems, or even, three entities.

Therefore, terminology processing could be accomplished via synchronous analysis of the three systems; only definition establishes links between terms and concepts; definition should cover the entire system of concepts of the special subject field reflecting the links between them.

### LITERATURE

1. С. В. Еремина, Г. И. Железковская, Упорядочение языка современной дидактики (Методологический аспект). – Саратов: изд-во «Лицей». 1998. – 122с.
2. В. Ф. Журавлев, Философско-логические вопросы упорядочения терминологии// Проблемы разработки и упорядочения терминологии в Академиях наук союзных республик. – М.: Наука, - 1983. – С. 107 – 111.
3. А. В. Суперанская, Н. В. Подольская, Н. В. Васильева, Общая терминология. Вопросы теории. – М.: Наука, - 1989. – 246 с.
4. Chambers Technical Dictionary. London. UK, 1995.
5. S. V. Eremina, On the problem of drawbacks of scientific terminology. Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2011: материалы 15 –й Международной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике/ под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. – Саратов: Изд-во Сарат. Ун-та, 2011. -162 с.: ил.
6. Macmillan English Dictionary for Advanced Learners. International students edition. London. UK, 2005.
7. Minidictionary of Physics. Oxford University Press. Oxford. UK, 1996.
8. Sager Juan C. A practical course in terminology processing. John Benjamins Publishing Company, Amsterdam/Philadelphia, 1990, - 254p.

ISBN 978-5-98116-171-1



9 785981 161711