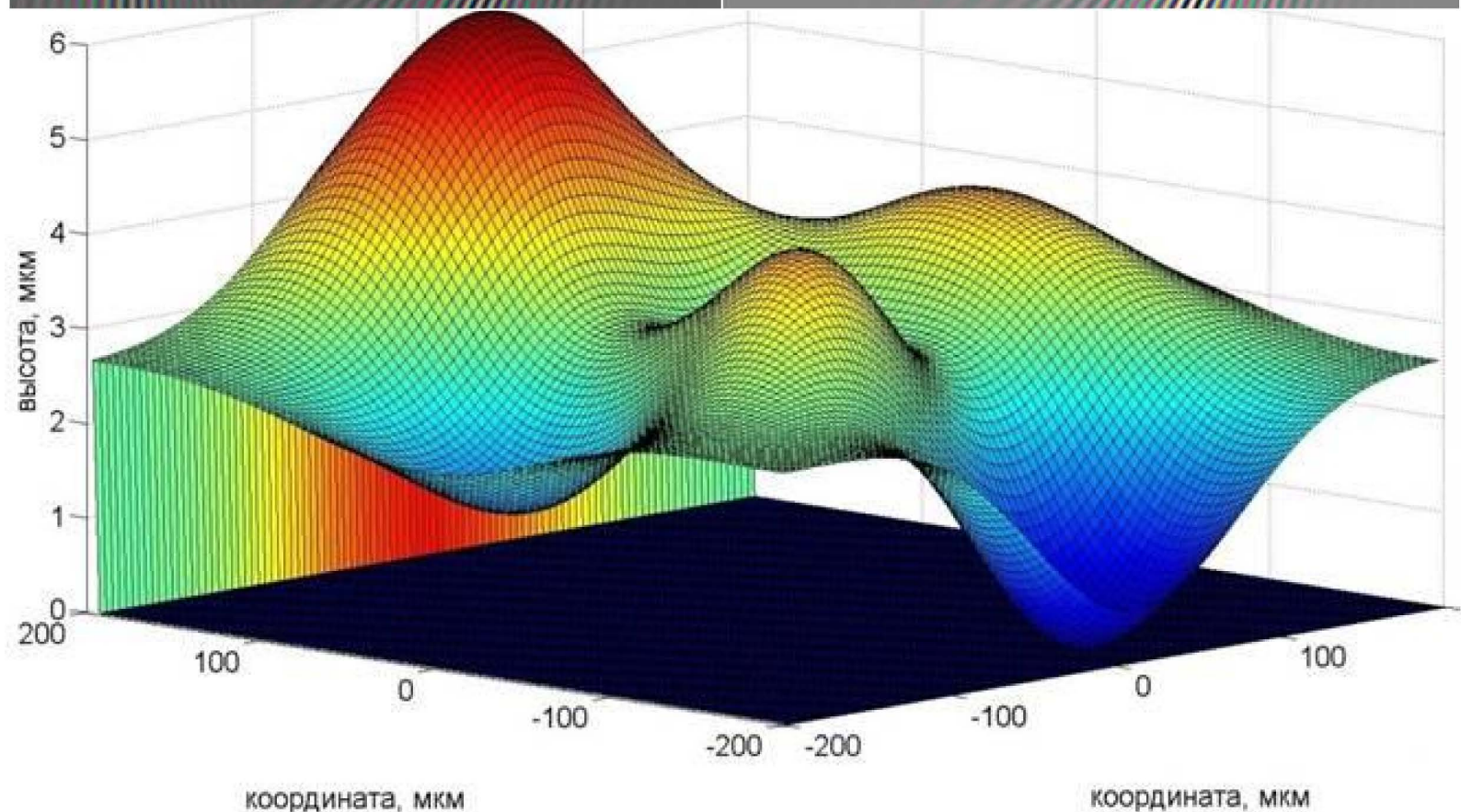
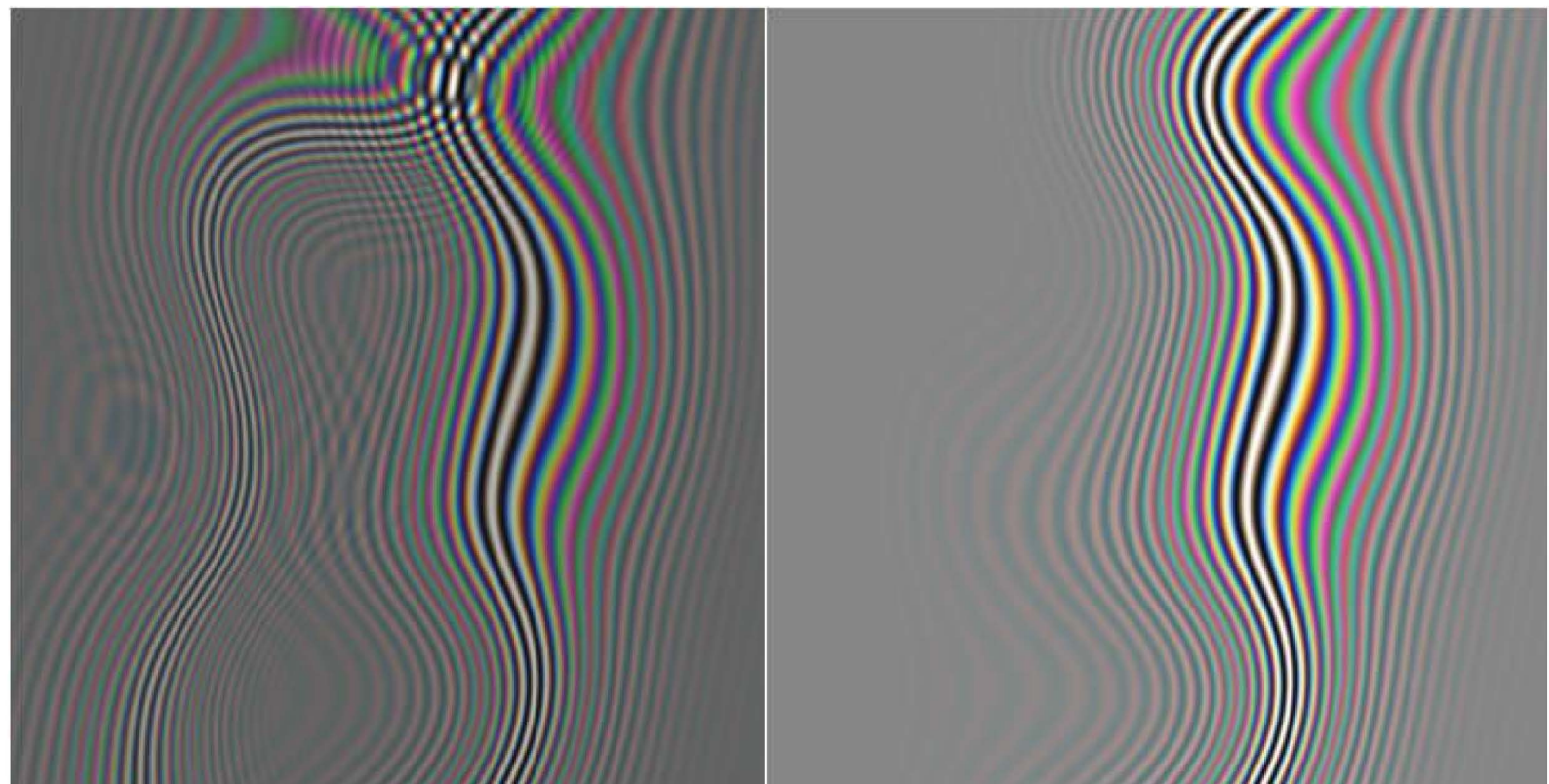


# *ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ*

## **SFM - 2014**

*Посвящается 105 - летию  
Саратовского государственного университета*



Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

*Посвящается 105- летию со дня основания Саратовского государственного университета*

# **«ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ SFM-2014»**

Материалы Международного симпозиума Saratov Fall Meeting 2014  
«Оптика и биофотоника - II»

18-ая Международная молодежная научная школа "Оптика, лазерная физика и биофотоника"

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

22 – 26 сентября 2014 года

Саратов



Саратов  
НОВЫЙ ВЕТЕР  
2014

УДК 535(068)  
ББК 22.343.43  
П78

**Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2014:** материалы Международного симпозиума Saratov Fall Meeting 2014 «Оптика и биофотоника - II» / под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. – Саратов : Изд - во «Новый ветер», 2014. – 182 с. : ил.  
ISBN 978-5-9905584-4-1

В сборник вошли приглашенные лекции и доклады участников 2-го Международного симпозиума по оптике и биофотонике и 18-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, организованной и проведенной в Саратове с 22 по 26 сентября 2014 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 № 14-02-20101 г)*

*Международная научная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике проведена при финансовой поддержке РФФИ  
(проект №14-3210093)*

УДК 535(068)  
ББК 22.343.43

Научное издание

«ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ  
SFM-2014»

Материалы 2-го Международного симпозиума по оптике и биофотонике и 18-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 01.12.2014. Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 21,19 (22,81).

Тираж 100. Заказ 12

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

ISBN 978-5-9905584-4-1

© Саратовский государственный  
университет, 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
<b>ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ</b>	9
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКАЖЕНИЙ ВОЛНОВОГО ФРОНТА, ВОЗНИКАЮЩИХ В АКУСТООПТИЧЕСКИХ ВИДЕОСПЕКТРОМЕТРАХ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ <i>А.С. Мачихин, В.И. Батиев, Ю.А. Фирсенкова</i>	9
ПРОСТРАНСТВЕННО-РАЗРЕШЕННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОПТИЧЕСКОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ БИООБЪЕКТОВ НА ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ <i>М.Е. Швачкина, С.П. Чернова, А.Б. Правдин</i>	13
Визуализация группировки эритроцитов <i>in vitro</i> стоячей ультразвуковой волной <i>В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева, С.О. Торбин, К.Н. Дворецкий</i>	20
РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АКУСТО-ОПТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППЫ КРОВИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ОБРАБОТКИ ФОТОИЗОБРАЖЕНИЙ <i>В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева</i>	28
<b>ИНВЕРТИРОВАННЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ПИНЦЕТ С НЕПОСРЕДСТВЕННЫМ РУЧНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ Ю.А. ЛЕШКО, И.В. ФЕДОСОВ, В.В. ТУЧИН</b>	41
ОПТИЧЕСКОЕ ПРОСВЕТЛЕНИЕ ТКАНЕЙ КОЖИ <i>EX VIVO</i> ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ <i>В.Д. Генин, Д.К. Тучина, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин</i>	47
<b>ВОЛНОВАЯ ОПТИКА</b>	56
ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ РАЗНОСТИ ФАЗ В РАЗВИТОМ СПЕКЛ-МОДУЛИРОВАННОМ ПОЛЕ В ДАЛЬНЕЙ ОБЛАСТИ ДИФРАКЦИИ <i>Н.Ю. Мысина, Л.А. Максимова, Б.Б. Горбатенко, В.П. Рябухо</i>	56
ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ СТРУКТУР МЕТАЛЛ - J-АГРЕГАТ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛАЗМОНАМИ (КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ) <i>П.Г. Сычев, В.Ф. Названов</i>	61
ИЗУЧЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ "НАКАЧКА-ЗОНДИРОВАНИЕ" <i>Н.А. Федюкина, Ю.С. Кузюткина, Е.П. Денисова, Е.А. Романова, С. Гизар</i>	64
ЭЛЕКТОРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОЗРАЧНОСТЬ КОРОТКИХ ПРОБНЫХ ИМПУЛЬСОВ <i>О. М. Паршков, Е. Р. Говоренко</i>	70
<b>СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ</b>	79
НОВАЯ ФУНКЦИЯ ДЛЯ ЛИНЕЙНОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ ЧАСТОТ ПРИ АНАЛИЗЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ БИОМОЛЕКУЛ: ГИПОКСАНТИН, ПОРФИН <i>В.В. Нечаев, Е.А. Лискунова, К.В. Березин</i>	79
РЕШЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ <i>AB INTIO</i> И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (DFT-методов) <i>А.В. Новоселова, М.Л. Чернавина, К.В. Березин, В.И. Березин, К.Н. Дворецкий</i>	84
РЕШЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ <i>AB INTIO</i> И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (DFT-МЕТОДОВ) <i>А.В. Новоселова, М.Л. Чернавина, В.И. Березин</i>	86
РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГЛИОКСАЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ <i>Д.А. Забалуев, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова, В.И. Березин</i>	89
МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ <i>М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова, В.И. Березин</i>	102
РАСЧЕТ МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ <i>М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова, В.И. Березин</i>	108
ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОТКРЫТЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК <i>А.Н. Бокарев, И.Л. Пластун</i>	118
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ ФЛАВОНА И ИЗОФЛАВОНА <i>И.Т. Шагаудинова, Г.П. Стефанова, В.В. Смирнов, И.А. Крутова, О.М. Алыкова</i>	123



СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТАУТОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ ДИГИДРОКСИИЗОФЛАВОНОВ <i>М.Д. Элькин, И.Т. Шагаутдинова, В.Ф. Пулин, О.Н. Гречухина</i>	127
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КЕМФЕРОЛА <i>П.М. Элькин, В.М. Карташев, О.Н. Гречухина, А.Р. Гайсина</i>	131
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТАУТОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ ДИГИДРОКСИФЛАВОНОВ <i>М.Д. Элькин, И.Т. Шагаутдинова, В.Ф. Пулин, Е.А. Джалмухамбетова</i>	135
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КВАРТЕЦИНА <i>П.М. Элькин, А.А. Попов, В.М. Карташев, О.Н. Гречухина</i>	140
СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТАУТОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ МОНОГИДРОКСИИЗОФЛАВОНОВ <i>М.Д. Элькин, Е.А. Эрман, И.Т. Шагаутдинова, А.М. Лихтер, А.Р. Гайсина</i>	144
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УРАЦИЛОВЫХ ОСНОВАНИЙ ДНК. НИТРОУРАЦИЛЫ <i>П.М. Элькин, Д.Д. Кочергина, П.А. Дормидонтов, С.А. Громовой</i>	147
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦИТОЗИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ДНК. НИТРОЦИТОЗИНЫ <i>П.М. Элькин, Д.Д. Кочергина, П.А. Дормидонтов, С.А. Громовой</i>	151
<b>МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ОПТИКИ И СМЕЖНЫХ ПРЕДМЕТОВ</b>	155
КРИТЕРИИ НАУЧНОСТИ ДИССЕРТАЦИИ <i>В.М. Аникин, И.В. Измайлов, Б.Н. Поизнер</i>	155
КУЛЬТУРА МОДЕЛИРОВАНИЯ В ФИЗИКЕ И МАТЕМАТИКЕ <i>Г.В. Симоненко, О.И. Симоненко</i>	161
СКРЫТЫЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ИМПУЛЬС В ДИЭЛЕКТРИКАХ И МЕТАМАТЕРИАЛАХ <i>В.И.Цой</i>	164
METAPHORS IN SCIENTIFIC PUBLICATIONS <i>Dina A. Alexeeva</i>	170
MATH TERMINOLOGY: DATA FIELD ANALYSIS <i>Olga A. Myltcina</i>	172
BORROWINGS IN THE LANGUAGE OF BIOPHOTONICS: VARIETY OF SOURCES <i>S. V. Eremina, A. B. Pravdin</i>	174
TERMINOLOGICAL DISCREPANCY IN THE AREA OF THE LINEAR THEORY OF VISCOELASTICITY <i>Nadezhda V. Sergeeva</i>	178

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В этом году в рамках второго Международного симпозиума Saratov Fall Meeting 2014 «Оптика и биофотоника - II» прошли 8 продолжающихся конференций «Оптические технологии в биофизике и медицине XVI», «Лазерная физика и фотоника XVI», «Спектроскопия и молекулярное моделирование XV», «Нанобиофотоника X», «Микроскопические и низкокогерентные методы в биомедицинских и других приложениях VII», «Интернет биофотоника VII», «Нелинейная динамика V», «Низкоразмерные структуры IV» и 3 новые конференции «Биомедицинская спектроскопия», «Передовые поляризационные технологии в биомедицине и материаловедении» и «Компьютерная биофизика и анализ биомедицинских данных».

Участникам Симпозиума была предоставлена возможность прослушать пленарные лекции профессора Национального университета Dong Hwa (Тайвань) Chia-Liang Cheng; профессора Университета Западной Австралии David D. Sampson; профессора Института метагеномики и микробиологических технологий (Словения) Aleš Lapanje; профессора Университетской клиники Шарите (Германия) Jürgen M. Lademann; профессора Университета Астона (Великобритания) Михаила Сумецкого; профессора Университета Лунда (Швеция) Stefan Andersson-Engels; профессора Университета Хьюстона (США) Кирилла Ларина; профессора Университета Отаго (Н. Зеландия) Игоря Меглинского и профессора Самарского аэрокосмического университета (Россия) Валерия П. Захарова, а также пленарные интернет-лекции профессора Департамента биомедицинской инженерии и физики Академического медицинского центра Амстердама (Нидерланды) Henricus J.C.M. Sterenborg и профессора Департамента биофотоники и лазерной технологии университета Саарланда (Германия) Karsten König.

Всего на Saratov Fall Meeting 2014 было представлено 11 пленарных лекций, из которых 2 были представлены через Интернет, 19 приглашенных лекций (из них 14 приглашенных интернет-лекций), 141 устный доклад, 138 стендовых и 44 интернет-доклада. На сайте SFM 2014 с начала публикации Call for Papers побывало 2500 человек. За это время ими было просмотрено более 59000 страниц. Всего зарегистрировано 1757 человек, из них 164 новых участников зарегистрировались в этом году. Всего на сайте SFM в 2014 году побывало 362 зарегистрированных пользователя из более чем 30 стран, среди которых: РФ, США, Великобритания, Ирландия, Германия, Бельгия, Швеция, Дания, Финляндия, Италия, Словения, Польша, Болгария, Белоруссия, Украина, Китай, Австралия, Новая Зеландия и др. Российская часть авторов докладов была представлена учеными из Московского государственного университета, Международного лазерного центра МГУ, Московского государственного технического университета им. Баумана, Института общей физики РАН, (Москва), Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН (Москва), Институт проблем передачи информации РАН (Москва), Научного клинического центра ОАО «Российские Железные Дороги» (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, Самарского государственного медицинского университета, Института систем обработки изображений РАН (Самара), Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Нижегородского национального исследовательского университета, Нижегородской медицинской академии, Тамбовского государственного университета, Волгоградского государственного университета, Астраханского государственного университета, Южного федерального университета (Ростов-на-Дону), Ростовского научно-исследовательского института онкологии (Ростов-на-Дону), Оренбургского государственного университета, Института физики полупроводников СО РАН (Новосибирск), Амурского государственного университета (Благовещенск), 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, 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, сколько обсуждение этих результатов с авторитетными российскими и зарубежными специалистами. Именно такую возможность предоставил Симпозиум 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 нуждающимися в практике устных выступлений. Стендовые секции конференций также представляли, в основном, молодые учёные. В Симпозиуме приняли участие (включая слушателей) около 450 человек.

На конференции «Оптические технологии в биофизике и медицине XVI» было сделано 3 приглашённых лекции, 13 устных и 39 стендовых докладов. Приглашенные лекции по современным проблемам биофотоники, прозвучавшие на конференции, касались исследования агрегации эритроцитов лазерно-оптическими методами, цифровой капилляроскопии и оптической биопсии кожных новообразований. Обсуждался широкий спектр вопросов, касающихся оптических методов диагностики и лазерного воздействия на биоткани. Большинство докладов было сделано по материалам совместных исследований российских и зарубежных учёных.

В программу конференции «Лазерная физика и фотоника XVI» вошли: 1 пленарная лекция, 13 устных докладов, 8 интернет-докладов и 25 стендовых докладов. Среди авторов докладов – представители ведущих мировых научных центров. Тематика докладов отражала современные тенденции развития лазерной физики и фотоники (исследования в области новых квантовых и классических систем, включая квантовые точки, графен и метаматериалы). В области квантовой оптики акцент был сделан на получении перепутанных состояний и управлении их свойствами, что важно для будущего развития квантовой информатики. Нашли отражение и новые достижения в сложившихся областях нелинейной оптики (самоиндуцированная прозрачность). Большой интерес вызвал доклад об использовании терагерцового излучения для неразрушающего контроля систем различной природы.

На конференции «Спектроскопия и молекулярное моделирование XV» было представлено 35 докладов: 1 – пленарный, о перспективных исследованиях по определению состояния каротиноидов в коже человека, 13 – устных, 21 – стендовых и 1 – интернет. Значительная часть докладов была посвящена решению проблемы "спектр-структура-свойства" методами молекулярного моделирования на основе квантовой теории и теоретической спектроскопии в приложении к биомолекулам и молекулярным системам. Часть докладов была посвящена фундаментальным проблемам лазерной спектроскопии и её прикладным аспектам.

На 10-ой конференции «Нанобиофотоника» было представлено 16 устных докладов, 5 стендов и одно Интернет-сообщение. Конференция открылась устным докладом, посвященным получению и характеристике композитных алгинатных гидрогелей с контролируемым размером и распределением пор. Темы устных докладов были связаны с исследованиями в области: механизма адсорбции различных биомолекул на наноалмазах; композитных материалов, основанных на специальных нанопфибриллах и микроконтейнерах, в которых содержатся фотодинамические красители; современных методов получения и аналитического применения люминесцентных квантовых точек; повышения разрешающей способности флуоресцентной микроскопии. Во второй день заседания было представлено 9 докладов, которые, в основном, были посвящены технологиям получения квантовых точек, современных типов подложек для SERS анализа.

На конференции «Microscopy and Low-Coherence Methods in Biomedical and Non-Biomedical Applications VII» было представлено 25 докладов: устных – 6, стендовых – 12 и 7 докладов в интернет-сессии. Устная сессия открылась приглашённой лекцией посвящённой особенностям различных методов нелинейной оптической томографии кожных заболеваний. Стендовые доклады были посвящены применению методов цифровой голографической микроскопии, дифракционной фазовой микроскопии, пространственной световой интерференционной микроскопии, полнопольной и доплеровской оптической когерентной томографии в биомедицинских исследованиях. Интернет-доклады представляли результаты в области методов оптической когерентной эластографии и оптической когерентной томографии биотканей.

В этом году в рамках Симпозиума была проведена 7-я конференция «Интернет Биофотоника». На семинаре было представлено 34 интернет-доклада, из них 2 пленарные лекции, 14 приглашенных интернет-лекции и 18 интернет-докладов. Участники симпозиума размещали свои материалы 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. При этом необходимо отметить растущую год от года активность студентов и аспирантов, составивших значительную часть участников семинара. Темы докладов касались различных областей биофотоники и оптики биотканей, включая отражательную спектроскопию, многофотонную томографию, оптическую диффузионную томографию, оптическую когерентную томографию, фотоакустику, управление оптическими характеристиками биотканей, спектроскопию комбинационного рассеяния, транспорт наночастиц и лекарственных препаратов в биотканях, исследование фототермических эффектов в опухолях при введении золотых наночастиц и т.д., причем многие доклады были сделаны на основе совместных исследований проведенных российскими и зарубежными учеными. 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. В день Интернет-конференции было просмотрено около 2400 страниц; на сайт зашли и приняли участие в обсуждении 180 человек.

На семинаре «Нелинейная динамика V» рассматривался широкий круг вопросов, традиционно относящихся к этой междисциплинарной области науки. Особенностью семинара 2014 года было то, что все доклады были представлены сотрудниками и аспирантами физфака СГУ, и все они были доложены устно. Темы устных докладов были связаны со свойствами неавтономных динамических систем. Отдельные вопросы, относящиеся к этому научному направлению, были посвящены анализу динамических систем на основе данных, извлекаемых из численных и натуральных экспериментов. Кроме этого были представлены результаты анализа трансформации нелинейных локализованных волн в цепочке взаимодействующих нелинейных осцилляторов, происходящей при изменении нелинейной связи.

На конференции "Низкоразмерные структуры IV" было представлено 18 докладов, из них устных – 7, постерных – 9 и 2 интернет-доклада. Семинар характеризовался высокой степенью участия молодых ученых и студентов, которые были соавторами большинства устных докладов и докладчиками в стендовой секции. Тематика докладов, представленных в устной форме, была достаточно широкой и включала результаты как теоретических, так и экспериментальных исследований. Были отражены проблемы нанoeлектроники, биомедицины, развития приложения программного обеспечения для моделирования структур и физико-химических свойств нанокластеров, а также представлены проблемы создания различных нанообъектов и упорядоченных структур. Стендовые доклады были посвящены биораспределению морфологических изменений во внутренних органах и опухоли у лабораторных крыс с пересаженным раком печени ПК-1 при внутривенном введении цитрата стабилизированного наночастиц железа, применению лазерного излучения в формировании микропикового терагерцового излучения амортизатора структур, манипуляции фуллеренов на графене путем



модификации атомной структуры, стабильные и эмиссионные свойства углеродных композитов УНТ-графен.

Впервые в этом году был организован семинар «Биомедицинская спектроскопия», который прошёл в форме двух сессий: сессия приглашенных лекций/устных докладов и сессия стендовых докладов. В ходе первой сессии были заслушаны 6 докладов. В ходе стендовой сессии были представлены 7 докладов. В целом в семинаре приняли участие 12 докладчиков, из них 3 аспиранта, 2 студента и 3 молодых ученых.

На новом научном семинаре «Передовые поляризационные технологии в биомедицине и материаловедении» было сделано 7 устных докладов, 6 стендовых докладов и 1 интернет-доклад. Большинство устных докладов было сделано молодыми учеными и аспирантами. Семинар был посвящен последним достижениям в области спектрально-поляризационных и когерентных методов зондирования рассеивающих сред, а также применения современных поляризационных технологий в биомедицине и материаловедении. Устные доклады также были посвящены результатам исследования нелинейно-оптических свойств наноструктурированных материалов на основе наночастиц кремния, взаимодействию лазерного излучения и акустических волн с дисперсными системами со сверхкритическим компонентом, последним достижениям в направлении разработки поляризационно-чувствительного метода частотно-модуляционной спекл-спектроскопии для анализа структурных свойств биотканей.

На конференции «Компьютерная биофизика и анализ биомедицинских данных» было заявлено 19 докладов, из них: устных – 8 и стендовых – 11. Особо активное обсуждение вызвали доклады, посвященные различным аспектам обработки данных электроэнцефалографии, так как эта тематика была представлена несколькими научными группами. Один доклад был посвящен общим вопросам динамики популяций, и один – представлял в основном физиологическое исследование и был посвящен обсуждению характера получаемых при этом данных.

Одновременно с Симпозиумом была организована XVIII Международная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике. Рабочим языком школы являлся английский.

Все доклады конференций были представлены на английском языке. Обсуждения и дискуссии проводились на русском и английском. По материалам Симпозиума, кроме настоящего сборника, будет выпущен спецвыпуск журнала «Оптика и спектроскопия» (2015), а также сборники трудов конференции Proc SPIE (2015).

Учитывая важность, перспективность и методическую ценность научной тематики Симпозиума а также быстрый рост молодых кадров и необходимость их интегрирования в международную науку, решено провести очередной Симпозиум в 2015 году.

Председатель 2-го Международного симпозиума и  
18-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,  
профессор, доктор физико-математических наук

*В. В. Тучин*

Секретарь 2-го Международного симпозиума и  
18-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,  
доцент, кандидат физико-математических наук

*Э. А. Генина*

Редактор сборника материалов 2-го Международного симпозиума и  
18-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,  
доцент, доктор физико-математических наук

*Г. В. Симоненко*

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКАЖЕНИЙ ВОЛНОВОГО ФРОНТА, ВОЗНИКАЮЩИХ В АКУСТООПТИЧЕСКИХ ВИДЕОСПЕКТРОМЕТРАХ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*А.С. Мачихин<sup>1</sup>, В.И. Батиев<sup>2</sup>, Ю.А. Фирсенкова<sup>2</sup>*

*Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Москва*

*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва*

Рассмотрена задача исследования абберационных свойств видеоспектрометров на основе перестраиваемых акустооптических фильтров. Предложено оценивать качество изображения в таких системах на основе измерения волнового фронта с помощью датчика Шака-Гартмана. Приведены результаты экспериментальных исследований реального акустооптического монохроматора, исследованы спектральные зависимости выявленных искажений волнового фронта.

#### Введение

К настоящему времени неинвазивные фотолюминесцентные методы нашли достаточно широкое применение для диагностики и терапии различных опухолевых заболеваний. Особенно информативной является видеоспектрометрия - метод, обеспечивающий одновременное получение спектральной и пространственной информации об объекте [1].

Видеоспектрометры на основе акустооптических перестраиваемых фильтров (АОПФ) являются наиболее перспективными гиперспектральными устройствами благодаря произвольной спектральной адресации, программируемости режимов работы, возможности управления формой аппаратной функции и другим достоинствам. Довольно высокое спектральное (до 0,1 нм) и пространственное (до  $1000 \times 1000$  точек) разрешение, быстрая спектральная перестройка ( $\sim 10$  мкс), компактность и отсутствие движущихся элементов делают АО видеоспектрометры удобными медицинскими аналитическими инструментами, способными обеспечивать высокую точность измерений в условиях лаборатории [2]. Системы спектральной визуализации на основе АОПФ используются для флуоресцентной микроскопии, бесконтактного обнаружения кислорода в крови, эндоскопии и других задач [3-5].

Существенным недостатком существующих в настоящее время АО видеоспектрометров являются пространственно-спектральные искажения изображения, вызванные АО дифракцией [6,7]. Это препятствует совместной обработке спектральных изображений и прецизионному вычислению спектров в отдельных пикселях. Возможным решением этой проблемы является использование двойного монохроматора на основе последовательной фильтрации света в двух идентичных АО кристаллах, развернутых на  $180^\circ$  в плоскости дифракции (рис. 1). В таких устройствах происходит компенсация искажений изображения, вызванных одиночным АОПФ, и обеспечивается изображение достаточно высокого качества без хроматического смещения [8,9].

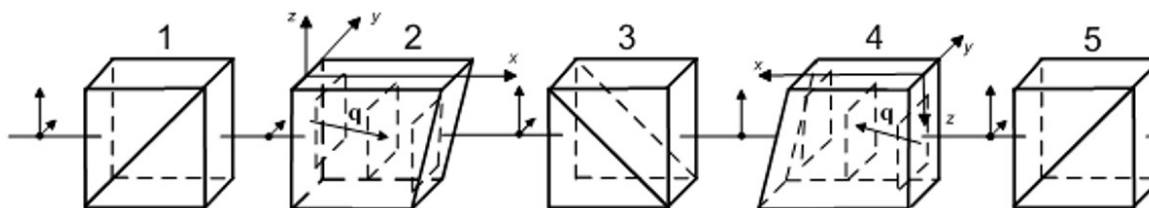


Рис. 1 Схема монохроматора на основе двойного АОПФ:

1, 3, 5 - скрещенные поляризаторы, 2,4 - АО кристаллы. Стрелки между оптическими компонентами показывают направление поляризации излучения

## Проблема

Несмотря на все преимущества двойных АОПФ, в связи с неполной идентичностью АО кристаллов двойного АОПФ, их неравномерным нагревом во время работы, погрешностями сборки и другими факторами, измеренные спектральные характеристики объектов отличаются от реальных (рис. 2). Большинство этих факторов может быть учтено при калибровке прибора [10-12]. Она гарантирует стабильность и повторяемость работы, а также необходима для количественного определения и корректировки некоторых типов aberrаций и радиометрических искажений, но повысить пространственное разрешение изображения с ее помощью невозможно [9]. Для этого необходимо устранить aberrации АОПФ в оптической системе прибора. Поэтому при разработке АО приборов требуется расчет оптических систем для сопряжения АОПФ с устройствами, в которые АОПФ интегрируются.

В настоящей работе приведены результаты детального экспериментального исследования aberrационных свойств двойных АОПФ. Наиболее полная информация о них может быть получена путем измерения формы волнового фронта, прошедшего через АОПФ. Это позволяет оценить вклад каждого отдельного типа aberrации и правильно рассчитать систему сопряжения АОПФ с другими оптическими элементами. В работе описана установка для измерения волнового фронта реальных АОПФ, получены значения остаточных aberrаций разных типов, исследованы спектральные зависимости выявленных искажений волнового фронта.

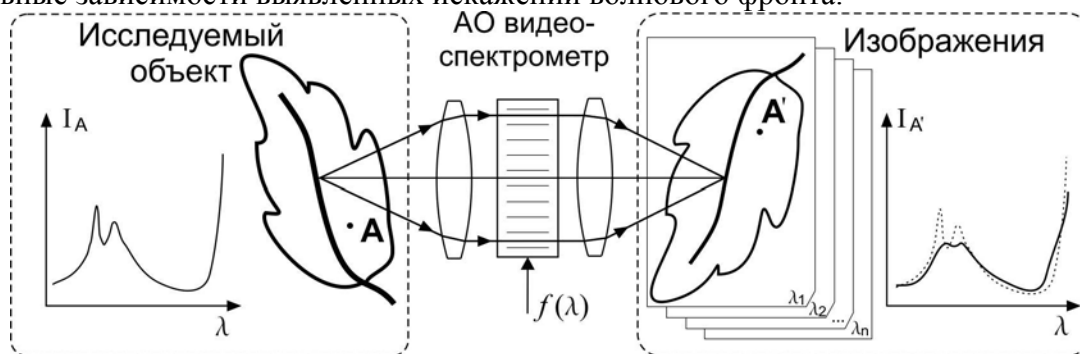


Рис.2. Искажение спектральных характеристик исследуемого объекта, измеряемых АО видеоспектрометром

## Предлагаемый подход к экспериментальной установке

Наиболее удобный способ измерения формы волнового фронта заключается в применении датчика волнового фронта, например, датчика Шака–Гартмана [13]. Принцип его действия заключается в том, что измеряемый волновой фронт направляется на растр из микролинз, каждая из которых фокусирует световой пучок на общий матричный приемник излучения, на котором в результате формируется множество световых пятен, называемое гартманогаммой. В случае плоского волнового фронта положения световых пятен точно совпадают с фокусами соответствующих микролинз. При искривлении волнового фронта (наличии волновой aberrации) эти световые пятна смещаются. Сопоставляя гартманогаммы, полученные от опорного (плоского) и искаженного aberrациями волновых фронтов, вычисляют величины смещений световых пятен и восстанавливают форму искаженного волнового фронта.

Волновую aberrацию  $W$  удобно представить в виде полиномиального разложения Цернике:

$$W(x, y) = \sum_k Z_k P_k(x, y) = \sum_k R_k \quad (1)$$

где  $P_k$  - пространственные функции Цернике в декартовой системе координат,  $Z_k$  - коэффициенты Цернике. Все полиномы имеют физический смысл, например,  $P_1$  и  $P_2$  описывают наклоны волнового фронта,  $P_3$  - расфокусировку,  $P_4$  и  $P_5$  - астигматизм,  $P_6$  и  $P_7$  - aberrацию кома и т.д. [14].

Для проведения измерений волнового фронта была собрана экспериментальная установка (рис. 3). Она состоит из широкополосного источника света 1, коллиматорного объектива 2, АОПФ 3, датчика волнового фронта 4 и ПК 5. Датчик волнового фронта Шака–Гартмана 4 имеет  $19 \times 29$

микролинз диаметром 150 мкм и фокусным расстоянием 6 мм. В качестве приемника используется КМОП-матрица, имеющая разрешение  $744 \times 480$  пикселей, размер пикселя  $6 \times 6$  мкм<sup>2</sup>. Датчик обеспечивает точность измерения волновой aberrации  $< \lambda/30$  и повторяемость измерений  $< \lambda/50$  в диапазоне длин волн 400-1100 нм.

На первом этапе измерений необходимо зарегистрировать опорную гартманограмму и получить опорный волновой фронт. В этом случае плоская волна, формируемая источником света 1 и коллиматором 2, была направлена непосредственно к датчику волнового фронта 4 (рис. 3а). На втором этапе АОПФ помещается между коллиматором 2 и датчиком 4 (рис. 3б, в) и осуществляется регистрация гартманограммы, искаженной aberrациями АОПФ. Сопоставление двух полученных гартманограмм позволяет восстановить форму волнового фронта и волновую aberrацию АОПФ.

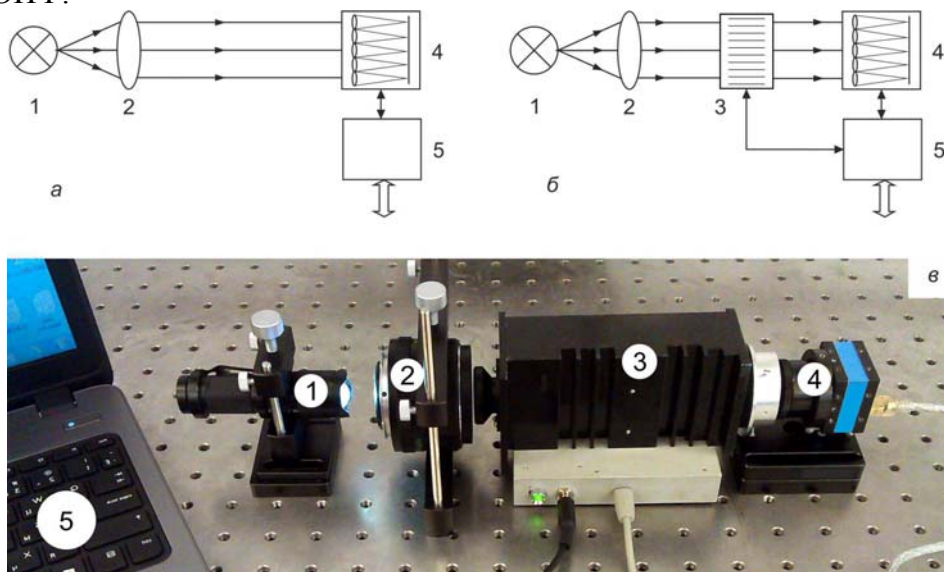


Рис. 3 Экспериментальная установка для измерения волновой aberrации: а) оптическая схема установки для регистрации эталонного волнового фронта; б) оптическая схема установки для регистрации волнового фронта, прошедшего через двойной АОПФ; в) внешний вид установки

## Результаты

Исследованы aberrационные свойства двойного АО монохроматора (рис. 1), активно используемого в реальных биомедицинских исследованиях [15,16]. Он содержит две идентичные АО ячейки из  $\text{TeO}_2$ , обеспечивающие широкоугольное неколлинеарное АО взаимодействие. Исследуемый АОПФ имел следующие параметры: спектральное разрешение 1,5 нм (на длине волны 633 нм), поле обзора  $3^\circ \times 3^\circ$ , диаметр входного зрачка 8 мм, пространственное разрешение  $500 \times 500$  точек.

Измерение волновой aberrации проводилось 5 раз на фиксированных длинах волн в пределах всего рабочего спектрального диапазона 450-700 нм с шагом 10 нм. Рис. 4 иллюстрирует результаты одного спектрального измерения на длине волны 550 нм. В пространственном распределении волновой aberrации по сечению светового пучка присутствует искажение волнового фронта в виде "бугра" в нижней правой части изображения (рис. 4а, б). Величина этого "бугра" составляет около  $0,06 \lambda$ .

Первые три компоненты полиномиального разложения Цернике соответствуют постоянным составляющим (наклону  $R_{1,2}$  и дефокусировке  $R_3$ ), которые не являются aberrациями, поэтому их значения не приводятся. Наиболее значимыми компонентами искажения являются астигматизм ( $R_4$  и  $R_5$ ), меридиональная ( $R_6$ ) и сагиттальная ( $R_7$ ) кома, сферическая aberrация ( $R_8$ ) и aberrация высокого порядка  $R_{12}$ . Относительная величина aberrаций иллюстрируется на рис. 4, в-е. Эти aberrации вызваны внутренними свойствами АОПФ: погрешностями сборки и юстировки, неполной идентичностью АО ячеек и т.д.



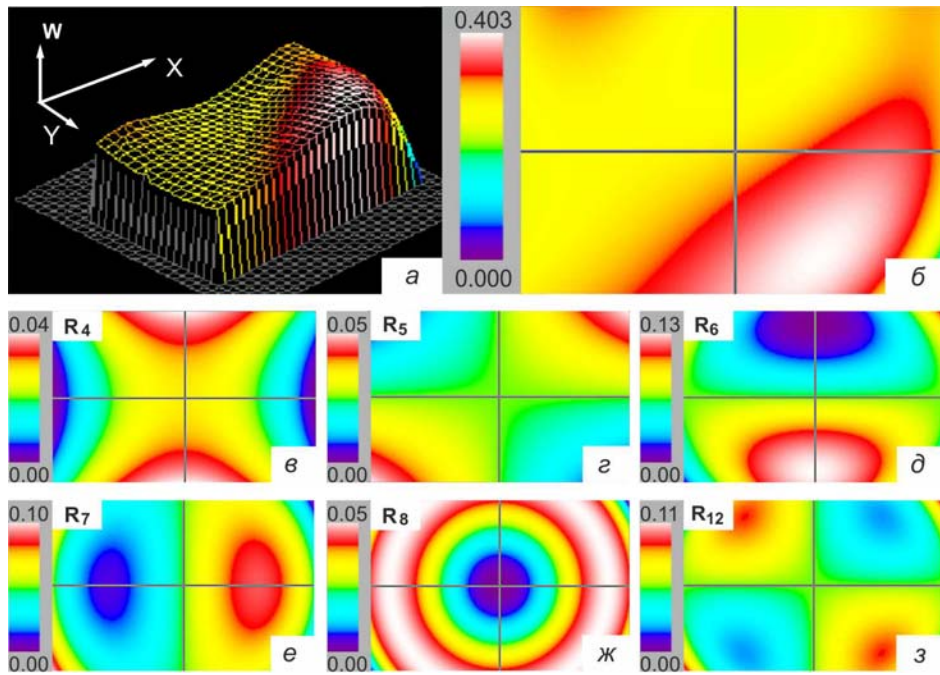


Рис. 4. Волновая aberrация и ее наиболее значимые компоненты ( $\lambda = 550 \text{ нм}$ )

Для иллюстрации спектральной зависимости aberrаций АОПФ на рис. 5 показаны графики  $Z_k(\lambda)$ . Видно, что суммарная волновая aberrация имеет минимум в середине рабочей области спектра. Это связано с тем, что оптимизация параметров АОПФ на этапах его разработки и калибровки проводилась именно для этого диапазона. Общее отклонение волновой aberrации  $W$  в пределах всего спектрального диапазона составляет 0,1 нм. Хроматическая зависимость отдельных компонентов aberrации мала (рис. 5).

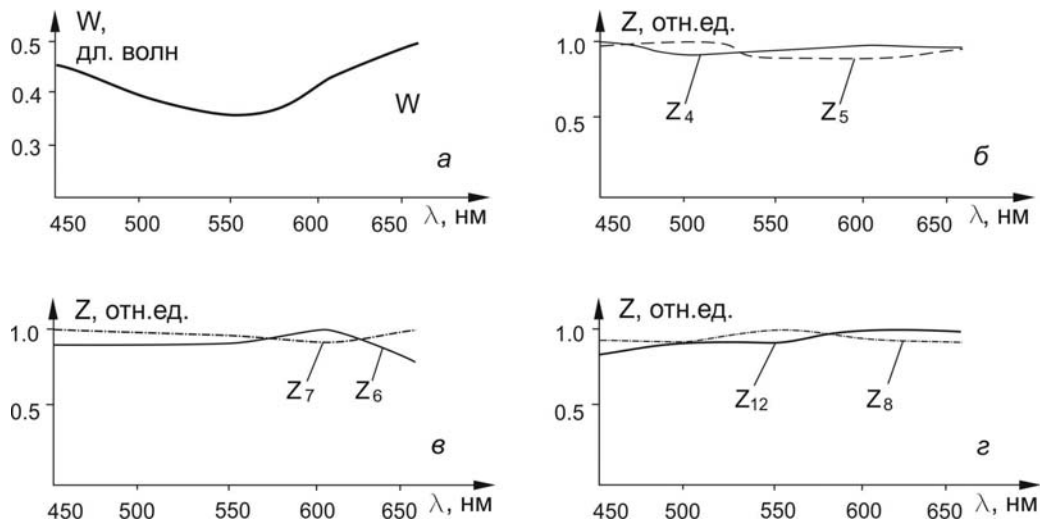


Рис. 5. Спектральная зависимость волновой aberrации (а) и наиболее значимых коэффициентов Цернике  $Z_k$  (б – астигматизма  $Z_4$  и  $Z_5$ , в – меридиональной  $Z_6$  и сагиттальной  $Z_7$  комы, г – сферической aberrации  $Z_8$  и aberrации высшего порядка  $Z_{12}$ )

### Заключение

Впервые изучены искажения волнового фронта, вызванные действием двойного АОПФ. Показано, что его основными aberrациями являются меридиональная ( $R_6$ ) и сагиттальная ( $R_7$ ) кома. Сферическая aberrация ( $R_8$ ) и астигматизм ( $R_{4,5}$ ) имеют примерно в 2-3 раза меньшую величину. Спектральная зависимость волновой aberrации и ее компонентов мала, что указывает

на отсутствие хроматического искажения изображения. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами теоретических исследований двойных АОПФ [7,8,17].

Измеренные значения аберраций могут быть использованы при расчете специальных оптических систем для сопряжения АОПФ с устройствами, в которые АОПФ должны быть интегрированы.

Работа поддержана грантами РФФИ №13-02-12210 и №13-00-14379.

#### Литература

1. K. Mudry, R. Plonsey, J. Bronzino. Biomedical imaging. New York: CRC Press, 2003. 360 p.
2. T. Vo-Dihn, P. Kasli, B. Cullum. // Proc. SPIE. 2002. Vol. 4615. P. 13-19.
3. M. Bouhifd, M. Whelan, M. Aprahamian. // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5826. P. 185-193.
4. N. Gupta, J.C. Ramella-Roman. // Proc. SPIE. 2008. Vol. 6842. P. 68420C-1-68420C-8.
5. M. Martin, M. Wabuyele et al. // Proc. of SPIE. 2005. Vol. 5692. P. 133-139.
6. A.S. Machikhin, V.E. Pozhar. // Quantum electronics. 2010. Vol. 40(9). P. 837-841.
7. V. Pozhar, A. Machihin. // Applied Optics. 2012. Vol. 51. Issue 19. P. 4513-4519.
8. V.I. Pustovoit, V.E. Pozhar, M.M. Mazur et al // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5953. P. 200-203.
9. А.С. Мачихин, В.И. Батшев // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 6. С. 93-99.
10. J. Katrašnik, F. Pernuš, B. Likar. // Applied Optics. 2013. Vol. 52(15). P. 3526-3537.
11. A.S. Machihin, V.E. Pozhar. // Instruments and experimental techniques. 2009. Vol. 52. № 6. P. 847-853.
12. L. Zhang, C. Huang, T. Wu, et al. // Sensors. 2011. №11. P. 2408-2425.
13. J.M. Geary. Introduction to wavefront sensors. Washington: Tutorial Texts in Optical Engineering, v. TT18, 1995. 169 p.
14. J. Bentley, C. Olson. Field guide to lens design. Washington: The field guide series. SPIE Press., v. FG27, 2012. 141 p.
15. A. V. Viskovatykh, A. S. Machikhin, V. E. Pozhar, et al. // Tech. Phys. Lett. 2014. Vol. 40. № 2. P. 157.
16. V. Pozhar, A. Machihin, V. Batshev // Photonics and Lasers in Medicine. 2013. Vol. 2(2). P. 153-157.
17. Мачихин А.С., Пожар В.Э. // Электромагнитные волны и электронные системы. 2009. Т. 14. №11. С. 63-68.

## ПРОСТРАНСТВЕННО-РАЗРЕШЕННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОПТИЧЕСКОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ БИООБЪЕКТОВ НА ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ

*М.Е. Швачкина, С.П. Чернова, А.Б. Правдин*

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

В экспериментах на физических моделях многослойной биоткани показано, что вид временных зависимостей сигнала флуоресценции для разной оптической конфигурации источник-детектор, можно использовать в качестве дискриминационного параметра при определении глубины залегания флуоресцентного слоя, а также при определении толщины поверхностного флуоресцирующего слоя сильно рассеивающей, однородной с точки зрения диффузии биоткани при оптическом просветлении.

### Введение

Флуоресцентные методы все шире применяются в биохимических, медицинских и химических исследованиях[1-3]. Метод флуоресцентной спектроскопии имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами исследования, в том числе и спектральными. Этот метод обладает высокой чувствительностью и высокой степенью селективности, позволяет работать с сильно рассеивающими гетерогенными средами. Так же, возможно использование метода флуоресцентной спектроскопии для *in vivo* исследований, так как является экспрессивным методом, не нарушающим физиологическое протекание процессов.

В работе представлен предварительный этап исследований по *in vivo* определению пространственного распределения флуоресцирующих веществ в биологической ткани. Определению количества и глубины залегания флуоресцирующих веществ может помочь оптическое просветление – метод, направленный на снижение рассеивающих свойств образца

путем согласования показателей преломления [4,5]. Это может быть достигнуто за счет использования осмотически активных веществ [6-9]. В качестве просветляющих агентов наиболее широко используются водные растворы глюкозы различной концентрации, маннитола, пропиленгликоля, полиэтиленгликоля, глицерина. Растворы глюкозы применялись для оптического просветления кожи [10, 11], склеры глаза [12].

### Методы и материалы

В ходе выполнения работы изучались спектры флуоресценции разработанных фантомов – модельных образцов, имитирующих эффект просветления в зависимости от глубины размещения и размера флуоресцирующего слоя при разных расстояниях между освещающим и принимающим волокнами.

Для этого были проведены две серии экспериментов. В первой исследовались спектры флуоресценции многослойного образца при различной толщине поверхностного флуоресцирующего слоя. Во второй изучались изменения спектров флуоресценции в зависимости от местоположения (глубины залегания) тонкого флуоресцирующего слоя.

В первой серии экспериментов были изготовлены три типа многослойных образцов: каждый тип представлял собой трехслойный образец, с толщиной каждого слоя 1,1 мм (рис. 1). В первом случае в модели первый слой содержал родамин 6G концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  мг/л, что имитирует нахождение флуоресцирующих веществ на поверхности биологической ткани. Во втором случае фантом состоял из 3 слоев, в котором два поверхностных слоя являлись флуоресцирующими, но концентрация флуоресцирующих веществ во втором слое было в два раза меньше. В третьей серии опытов фантом содержал два флуоресцирующих слоя с одинаковой концентрацией флуорофоров.

Во второй серии экспериментов также были разработаны три типа фантомов. В первом случае использовалась первая серия образцов из предыдущего эксперимента, в которой фантом состоял из 3 слоев, первый из которых был флуоресцирующим. Во втором случае в многослойном фантоме флуоресцирующий слой был вторым. В третьей серии опытов в фантоме третий слой был флуоресцирующим (рис. 2).

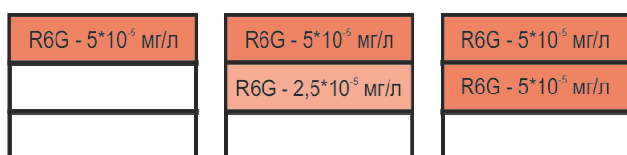


Рис. 1 Модель для определения толщины флуоресцирующего слоя

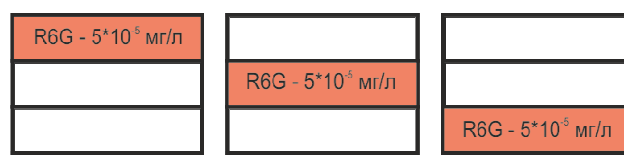


Рис. 2 Модель для определения глубины залегания флуоресцирующего слоя

В процессе проведения работы были подобраны компоненты фантомов. Модели изготавливались на основе желатинового геля (Sigma G 2550), который применялся в качестве механической основы для поддержания формы образца и являлся матрицей, которой были взвешены рассеиватели и распределялись частицы красителей. Использованный желатин практически не флуоресцирует в исследуемом спектральном диапазоне при возбуждении длиной волны 532 нм.

В качестве рассеивателя использовался порошок  $\text{TiO}_2$  (Du Pont, Ti-Pure R-900) со средним диаметром частиц порядка 410 нм. Двуокись титана имеет ряд преимуществ по сравнению с другими рассеивателями: он химически инертен и относительный показатель преломления этого

вещества в желатиновом геле  $\sim 1,9$ , что делает рассеяние на этих частицах весьма эффективным при небольшой концентрации (использование больших концентраций нарушает химические свойства образца). Также рутил ( $\text{TiO}_2$ ) не флуоресцирует в исследуемой спектральной области.

Затем было выбрано вещество, имеющее полосу поглощения, совпадающую с длиной волны излучения лазера. Подходящим компонентом стал родамин 6G в водном растворе с концентрацией 0,2 мг/л. Максимум поглощения родамина 6G приходится на длину волны излучения лазера – 532 нм.

Концентрация желатина во всех образцах составляет 10% по весу, т.е. для приготовления 10 мл раствора брался 1 г желатина. В процессе выполнения работы приготавливались растворы, не содержащие родамин 6G и содержащие родамин 6G, причем двух концентраций –  $5 \cdot 10^{-5}$  Моль/л и  $2,5 \cdot 10^{-5}$  Моль/л.

Для приготовления 10 мл растворов в состав геля вводили либо 0,5 мл водного раствора родамина 6G концентрацией  $10^{-3}$  Моль/л (концентрация родамина в слое  $5 \cdot 10^{-5}$  Моль/л), либо 0,25 мл водного раствора родамина 6G концентрацией  $10^{-3}$  Моль/л + 0,25 мл дистиллированной воды (концентрация родамина в образце  $2,5 \cdot 10^{-5}$  Моль/л), либо 0,5 мл дистиллированной воды (образцы без родамина 6G).

Имитация просветляющего эффекта достигалась уменьшением концентрации рассеивателей в слоях. Для подбора необходимых концентраций рассеивателей было приготовлено 3 предварительных образца с концентрациями диоксид титана 0,4, 0,2, 0,1 мг/мл. На спектрофотометре Lambda 950 были получены спектры отражения и пропускания для каждого образца.

По полученным данным был построен и аппроксимирован график зависимости транспортного коэффициента рассеяния  $\mu'_s$  от концентрации для длины волны излучения, возбуждающего флуоресценцию (рис. 3).

С помощью графика были подобраны концентрации диоксид титана, при которых значение  $\mu'_s$  уменьшается на 20%, что имитирует первый этап просветления, на 40% и 60%, что имитирует последующие последовательное просветление. Полученные значения концентраций равны 0,35 мг/мл, 0,3 мг/мл, 0,2 мг/мл. Для имитации просветления в каждом эксперименте для каждой модели была приготовлена серия образцов, состоящая из 4 фантомов (рис. 4).

Образцы с максимальной концентрацией рассеивателя, что соответствует ткани до начала просветления, содержали помимо 1 г желатина и 0,5 мл родамина (или 0,5 мл дистиллированной воды) 7,5 мл дистиллированной воды и 1 мл водной суспензии  $\text{TiO}_2$  концентрацией 4 мг/мл.

Для получения однородной массы, помешивая, нагревали на водяной бане до температуры 60°C до полного растворения желатина. Полученные растворы заливали между двумя предметными стеклами и, для придания нужной толщины слоям, между стеклами помещали спейсеры диаметром 1,1 мм. После образцы оставляли в холодильнике для застывания. Из полученных образцов составлялся многослойный фантом.

Измерения проводились на полихроматоре LESA 7-MED (Рис.5). В качестве возбуждающего излучения использовался твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны возбуждения 532 нм. Возбуждающее излучение подводилось с помощью оптического волокна диаметром 600 мкм. Для сбора люминесценции использовался волоконно-оптический датчик, который состоял из шести принимающих волокон, размещенных по окружности. Освещающее оптическое волокно и принимающий волоконно-оптический датчик укреплялись с



помощью держателя под прямым углом относительно исследуемого образца на фиксированном расстоянии друг от друга, причем это расстояние можно было варьировать от 2 до 8 мм.

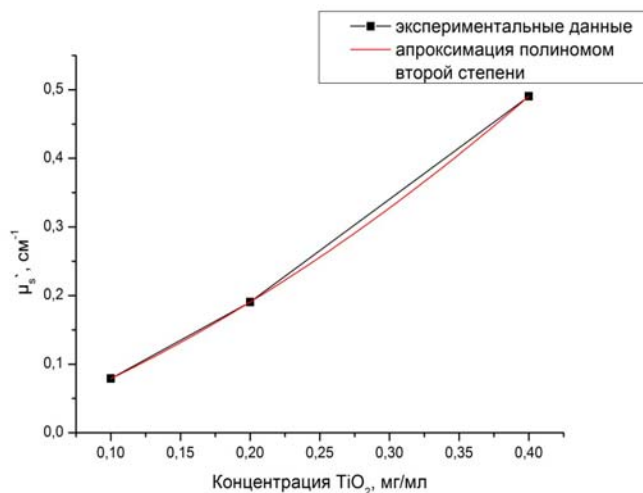


Рис. 3 Зависимость транспортного коэффициента рассеяния от концентрации  $TiO_2$  в образце

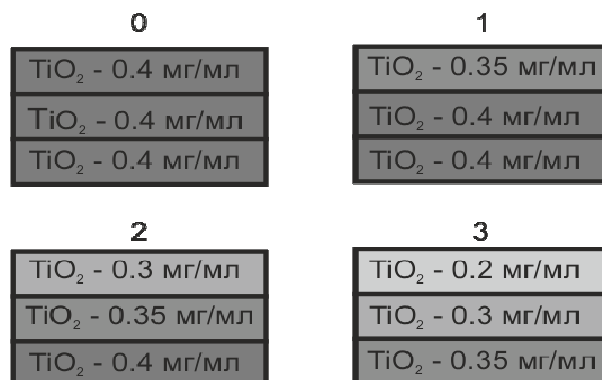


Рис. 4 Модель имитации просветления образцов

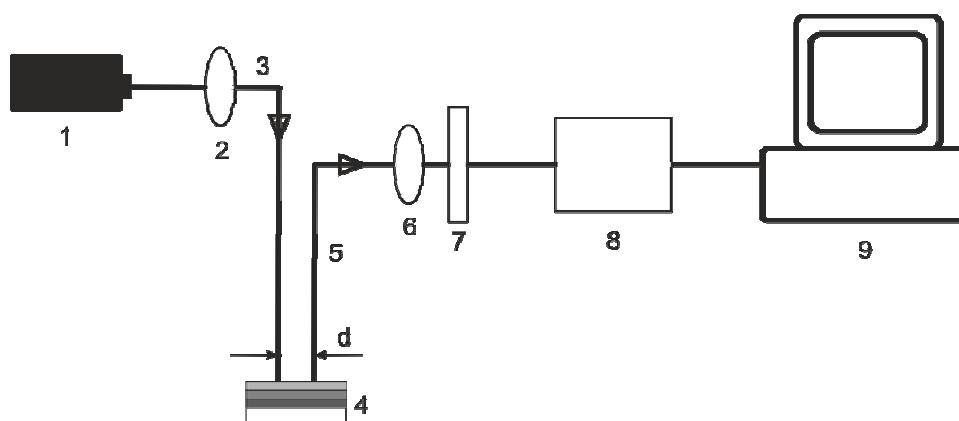


Рис. 5 Экспериментальная установка. 1 – лазер с длиной волны 532 нм., 2,6 – линзы, 3 – освещающее оптическое волокно, 4 – образец, 5 – волоконно-оптический датчик, 7 – фильтр, 8 – полихроматор LESA-7-MED, 9 – персональный компьютер, d – расстояние между освещающим и принимающим волокнами (разведение).

При регистрации спектров флуоресценции фантом располагали на образце прямоугольной формы, толщиной 1,4 см. Толщина подбиралась так, чтобы образец можно было считать полубесконечной средой, для которой транспортный коэффициент рассеяния намного больше коэффициента поглощения, т.е.  $\mu_{\square s} \gg \mu_a$ . К фантому с помощью держателя вплотную устанавливали оптические волокна. Затем были проведены эксперименты по регистрации спектров флуоресценции при различном положении волоконно-оптического датчика, принимающего излучение. Расстояние между волокнами изменялись от 2 до 8 мм.

Для подавления рассеяния использовался оранжевый стеклянный фильтр. Полученные файлы данных с длинами волн излучения и интенсивностью люминесценции на этих длинах волн выводились на персональный компьютер. Полученные данные обрабатывались с помощью пакета Microsoft Origin 7.1.

## Результаты и обсуждение

На рисунках 7 и 8 изображено распространение света внутри фантома при просветлении в образце, расположенном на полубесконечной среде. В данном образце флуоресцентным являлся третий слой, и концентрация рассеивателей в слоях составляла 0,2 мг/мл, 0,3 мг/мл, 0,35 мг/мл, что имитирует третий этап просветления. При регистрации возбуждающего света образец фотографировался при использовании сине-зеленого фильтра (рис.7).

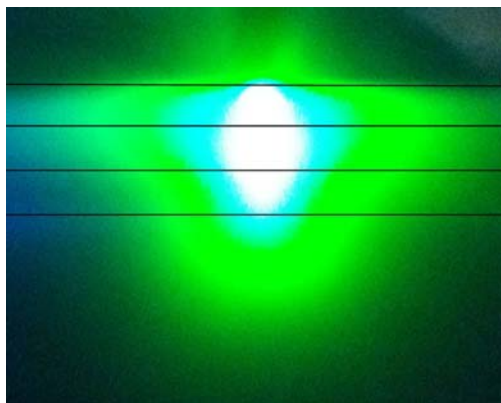


Рис. 7 Распространение возбуждающего света внутри фантома при использовании сине-зеленого фильтра



Рис. 8 Распространение флуоресценции внутри фантома при использовании красного фильтра

Такую форму пространственного распространения возбуждающего излучения можно объяснить тем, что в более глубоких слоях концентрация рассеивателей больше, что затрудняет проникновение излучения вглубь образца.

При регистрации света флуоресценции образец фотографировался при использовании красного фильтра (рис.8). На рисунке 8 видно, что возникновение флуоресценции происходит в третьем слое. Распространение излучения в полубесконечную среду (вглубь образца) затруднено из-за более высокой концентрации рассеивателей.

С целью поиска критерия оценки глубины и толщины залегания флуоресцирующего слоя были построены зависимости интенсивности флуоресценции в спектральном максимуме (574 – 585 нм), нормированные на значения интенсивности на «непросветленном» образце для каждого образца от этапов просветления для каждой серии экспериментов: соответствующие «тонкому» и «толстому» флуоресцирующему слою (рис.9 и 11 соответственно) и образцу с «градиентом» концентрации родамина 6G (рис. 10) для разных расстояний между освещающим волокном и принимающим волоконно-оптическим датчиком.

Анализ графиков, представленных на рисунке 9-11 показывает, что большие расстояния между освещающим и принимающими волокнами не дают результатов, различий в ходе кривых, полученных при больших разведений волокон, нет. Наиболее информативными (чувствительными) являются разведения волокон, соответствующие утроенной глубине залегания флуорофора. Следовательно, используя этот вывод, можно по зависимостям от хода «просветления», полученным для разных разведений, оценить глубину залегания флуорофора. Из динамики сигнала флуоресценции образцов с тонким поверхностным слоем, например, при расстоянии между световодами 4 мм (рис. 9), видно, что кривая имеет максимум на толщине просветления (сигнал до этого момента растет), но как только фронт просветления идет дальше, глубже в образец, сигнал флуоресценции падает, что объясняется уменьшением рассеяния назад излучения флуоресценции от слоев, лежащих глубже, чем флуоресцирующий. При более глубоком залегании

флуоресцирующего слоя (рис. 11) для малых и средних разведений на начальном этапе просветления наблюдается уменьшение сигнала флуоресценции, связанное с уменьшением рассеяния назад флуоресценции от верхнего слоя. На втором этапе просветления, что соответствует прохождению просветляющего фронта через слой, содержащий флуорофор, наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции и прохождения этого значения через максимум, что объясняется попаданием большей доли флуоресценции в детектор за счет увеличения глубины проникновения возбуждающего излучения. Дальнейшее уменьшение интенсивности флуоресценции (третий этап просветления) объясняется уменьшением рассеяния назад флуоресценции от слоя, лежащего ниже флуоресцирующего.

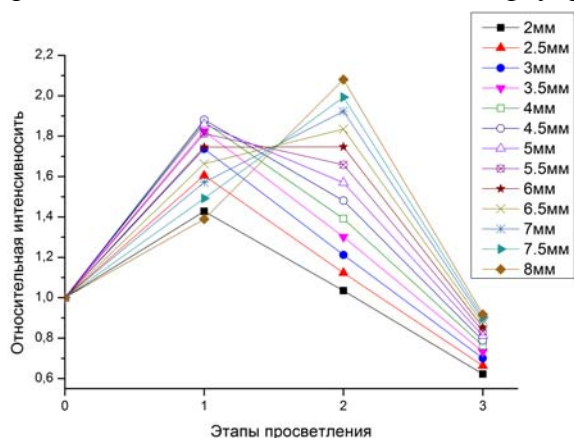


Рис. 9 Зависимость интенсивности, нормированной на значение на «непросветленном» образце, от хода «просветления» для фантомов с одним поверхностным флуоресцирующим слоем. На врезке указано расстояние между освещающим волокном и принимающим волоконно-оптическим датчиком

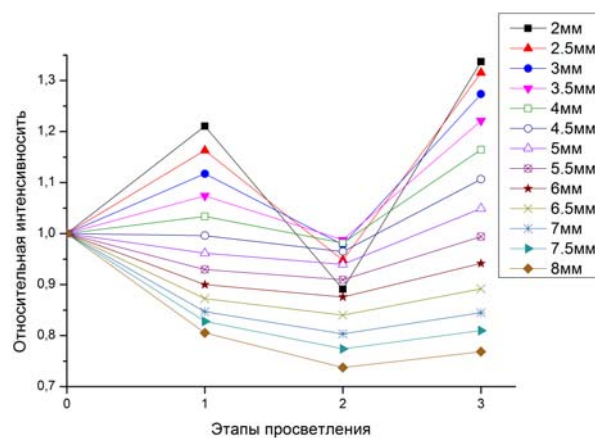


Рис. 10 Зависимость интенсивности, нормированной на значение на «непросветленном» образце, от хода «просветления» для фантомов с двумя флуоресцирующими слоями разной концентрации родамина 6Ж. На врезке указано расстояние между освещающим волокном и принимающим волоконно-оптическим датчиком

На рисунках 12 и 13 приведены зависимости, нормированные на начальный этап просветления для образцов, в которых флуоресцирующий слой располагался вторым и третьим по глубине, соответственно.

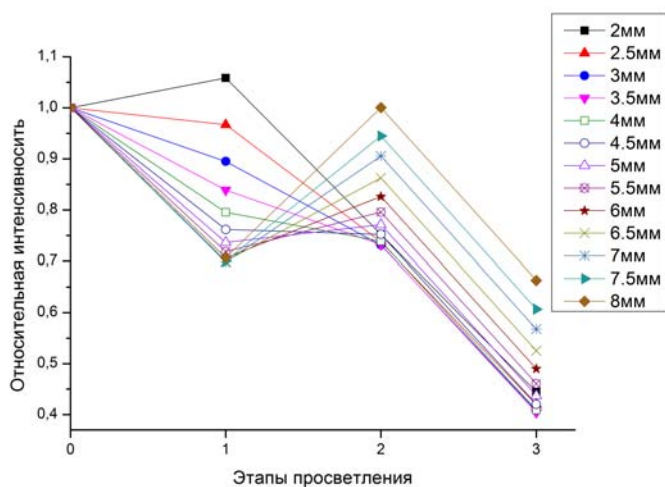


Рис. 11 Зависимость интенсивности, нормированной на значение на «непросветленном» образце, от хода «просветления» для фантомов с двумя флуоресцирующими слоями одинаковой концентрации родамина 6Ж. На врезке указано расстояние между освещающим волокном и принимающим волоконно-оптическим датчиком

Из анализа представленных графиков (рис. 9, 12 и 13) видно, что «временной» вид кривой при малых расстояниях между освещающим и принимающими волокнами оказывается чувствительным к глубине залегания. Интересен феноменологический факт, обнаруженный из

анализа графиков, представленных на рисунках 9, 12 и 13, который заключается в том, что при больших разведениях волокон форма временной зависимости интенсивности начинает соответствовать более глубокому расположению флуоресцирующего слоя. Для больших расстояний между освещающим и принимающим волокнами временной вид кривой не различает второй и третий этапы просветления, что не противоречит такому утверждению, что далеко стоящий детектор менее чувствителен к глубине залегания флуоресцирующего слоя. В связи с выше сказанным, средние и малые разведения световодов (порядка двух, но не более трех глубин залегания флуорофора) наиболее предпочтительны.

## Заключение

Таким образом установлено, что вид временных зависимостей сигнала флуоресценции для разной оптической конфигурации источник-детектор, можно использовать в качестве дискриминационного параметра при определении глубины залегания флуоресцентного слоя в сильно рассеивающей флуоресцирующей среде, а также при определении толщины поверхностного флуоресцирующего слоя сильно рассеивающей, однородной с точки зрения диффузии биоткани при оптическом просветлении. Для данной оценки на биологическом образце необходимо знать скорость диффузии просветляющего вещества.

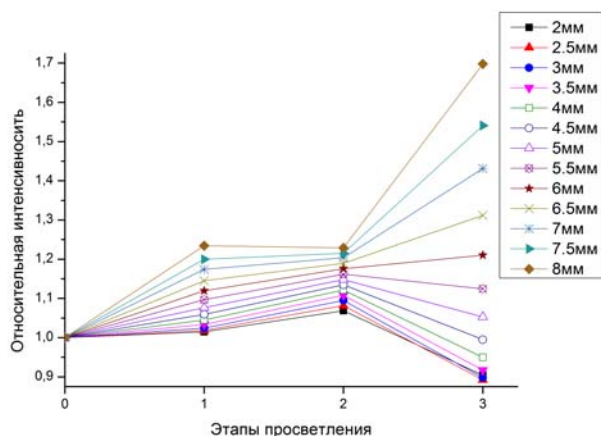


Рис. 12 Зависимость интенсивности, нормированной на значение на «непросветленном» образце, от хода «просветления» для фантомов со вторым флуоресцирующим слоем. На врезке указано расстояние между освещающим волокном и принимающим волоконно-оптическим датчиком

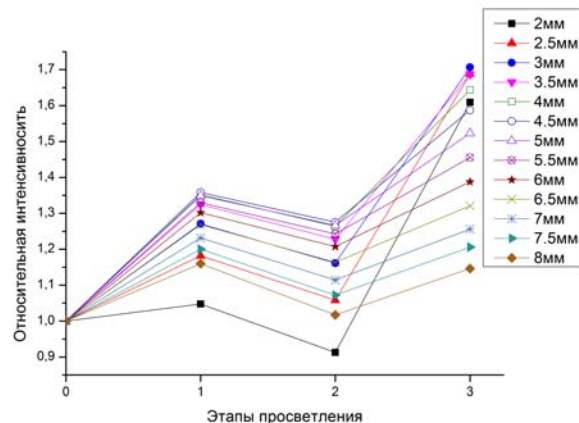


Рис.13 Зависимость интенсивности, нормированной на значение на «непросветленном» образце, от хода «просветления» для фантомов с третьим флуоресцирующим слоем. На врезке указано расстояние между освещающим волокном и принимающим волоконно-оптическим датчиком

## Литература

1. L. Bachmann, D.M. Zezell, A. Ribeiro, et al. // Appl. Spectroscopy Reviews. 2006. Vol. 41. P. 575-590.
2. S.L. Jacques // Photochemistry and Photobiology. 1998. Vol. 67(1). P. 23-32.
3. J. Swartling, J. Svensson, D. Bengtsson, et al. // Applied Optics. 2005. Vol. 44. №. 10. P. 223 - 227.
4. Zhu Dan, K.V. Larin, Luo Qingming et al. // Laser Photonics Rev. 2013. Vol.7. №. 5. P. 732–757.
5. D.Y. Churmakov, I.V. Meglinski, S.A. Piletsky, et al. // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5486. P. 16-27.
6. А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, Л.Е. Долотов и др. Исследование оптических и диффузионных явлений в биотканях при воздействии гиперосмотических иммерсионных жидкостей // Саратов: Саратовский гос. Университет. 2011. 144 с.
7. S. Karma, J. Homan, C. Stoianovic, et al. // Journal of Innovative Optical Health Sciences. 2010. Vol. 3(3). P. 153-158.
8. G. Vargas, K.F. Chan, S.L. Thomsen, et al. // Proc. SPIE. 2000. Vol. 3907. P. 98-103.
9. G. Vargas, K. F. Chan, S.L. Thomsen, et al. // Lasers in Surgery and Medicine. 2001. Vol. 29. P. 213-220.
10. В.В. Тучин, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 12. С.10-14.
11. A. Matsui, S.J. Lomnes, J.V. Frangioni // J. Biomed. Opt. 2009. Vol. 14(2). P. 024019.
12. A.N. Bashkatov, V.V. Tuchin, E.A. Genina et al. // Proc. SPIE. 1999. Vol. 3591. P. 311-319.



## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГРУППИРОВКИ ЭРИТРОЦИТОВ IN VITRO СТОЯЧЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ВОЛНОЙ

*В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева, С.О. Торбин, К.Н. Дворецкий  
Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Саратов*

Посредством цифровой визуализации исследуется процесс группировки эритроцитов и их иммунных комплексов в узлах стоячей ультразвуковой волны (УЗ) *in vitro*. Определено время, за которое эритроциты локализируются в области узла стоячей УЗ волны. Для этого предложено использовать сравнение экспериментальных фотоизображений взвеси эритроцитов в физиологическом растворе при ее облучении УЗ с заданной фотографией модели стоячей УЗ волны. Нахождение коэффициента корреляции между этими двумя типами фотоизображений позволило определить время группировки клеток в зависимости от степени разведения крови. Показано, что группировка эритроцитов с помощью УЗ существенно отличается от аналогичного процесса в отношении их агглютинатов. Построенная теоретическая модель процесса группировки эритроцитов находится в хорошем согласии с результатами экспериментов. Проведенное исследование направлено на понимание процесса группировки клеток стоячей УЗ волной, а с практической точки зрения – на оптимизацию акусто-оптического метода инструментального определения группы крови человека.

### Введение

Ультразвуковые волны нашли широкое применение в клинической медицине, например, ультразвуковая терапия и хирургия, доплеровская спектроскопия, ультразвуковые исследования (УЗИ). Параллельно ведутся исследования, направленные на применение ультразвука (УЗ) в области биомедицинских технологий и лабораторной диагностики, например, для управления частицами суспензий [1-3] и клеток [3-6], для фильтрации бактериальных клеток [7-9] и их разделения [10]. Весьма перспективным направлением является использование ультразвука для биомедицинских иммунологических исследований [11-13]. Отметим, что иммунологические методы лежат в основе многих диагностических тестов медицинской лабораторной диагностики.

Особый интерес вызывает применение ультразвука для инструментального определения групповой принадлежности крови человека. При этом одной из основных проблем для разработчиков акусто-оптического метода определения группы крови является повышение его «разрешающей способности». Напомним, что под разрешающей способностью обычно понимают отношение измеряемого сигнала  $P_+$ , соответствующего положительной реакции агглютинации (эритроцитарные агглютинаты образуются), к уровню сигнала  $P_-$  для отрицательной реакции агглютинации (формирование агглютинатов отсутствует). Очевидно, что увеличение разрешающей способности  $R = P_+/P_-$  повышает надежность определения группы крови.

Способ типирования крови посредством ультразвукового действия на образец с одновременным (или последовательным) его оптическим зондированием был назван «акусто-оптическим» методом. По известным нам сведениям впервые этот метод был предложен в [14], причем в [14, 15] регистрация реакции агглютинации осуществлялась аналоговым образом, когда результат реакции фиксировался путем измерения интенсивности прошедшего через образец оптического луча или рассеянного им. В [16] впервые было предложено использовать цифровой подход (цифровые фотоизображения) для регистрации реакции агглютинации эритроцитов при типировании крови. Этот подход был развит в [17-19], где определение группы крови осуществлялось путем фотографирования процесса седиментации эритроцитов или их иммунных комплексов. Та же задача, но с использованием цифровой микроскопии решалась в [20]. Принципы проточной цитометрии использовались в [21, 22] для регистрации иммунных эритроцитарных комплексов, образованных с применением стоячей УЗ волны.

Заметим, что вышеперечисленные оптические решения [14-22] объединяет одно – воздействие на взвесь «кровь – агглютинирующая сыворотка» стоячей ультразвуковой волной.

Одна из задач разработки акусто-оптического метода типирования крови – изучение механизма группировки эритроцитов в поле УЗ волны. Попытка описать это явление предпринималась в [23, 24] с использованием «аналоговых» измерений. В процессе разработки цифровых подходов к решению задачи определения группы крови было выявлено, что такой

способ не только позволяет достичь высоких значений разрешения акусто-оптического метода, но и визуализировать процесс, исследовать его кинетику.

Цель настоящей работы – исследование механизма группировки эритроцитов стоячей УЗ волной; определение оптимального времени, необходимого для группировки клеток при различных разведениях крови; получение исходных данных для построения теоретической модели исследуемого процесса; разработка рекомендаций для оптимизации акусто-оптического метода типирования крови, а, следовательно, повышения его разрешающей способности, надежности.

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

В качестве объекта исследования выступала донорская кровь 0(I) и B(III), а также стандартная гемагглютинирующая сыворотка  $0_{\alpha,\beta}(I)$ . До начала эксперимента донорская кровь подвергалась центрифугированию (3000 об/мин, 5 минут) и разделению на фракции: плазма и эритроцитарная масса. Полученная плазма отбиралась и в дальнейших экспериментах не использовалась. Эритроцитарная масса требуемого объема служила для приготовления двух- и трехкомпонентных смесей со стандартной сывороткой и физиологическим раствором. При проведении экспериментов регистрации воздействия стоячей ультразвуковой волны на эритроциты без агглютинации подготавливалась двухкомпонентная смесь, состоящая из исследуемых эритроцитов 0(I) и физиологического раствора в различных пропорциях. Степень разбавления эритроцитарной массы физиологическим раствором варьировалась от 1:50 до 1:600. Таким образом, объемная доля эритроцитов в полученной взвеси менялась от 2 % до 0,17 %. В случае регистрации воздействия стоячей ультразвуковой волны на эритроциты при наличии агглютинации смесь включала в себя наряду с исследуемыми эритроцитами B(III) группы и физиологическим раствором также стандартную гемагглютинирующую сыворотку  $0_{\alpha,\beta}(I)$ . Объемная доля стандартной сыворотки во всех пробах оставалась неизменной и составляла 16,7 %, в то время как разбавление эритроцитарной массы смесью «сыворотка+физиологический раствор» менялось в тех же пределах, что и в экспериментах без агглютинации: от 1:50 до 1:600. При этом объемная доля эритроцитов в полученной трехкомпонентной смеси также менялась от 2 % до 0,17 %. В обоих случаях соотношения компонент смеси экспериментально варьировались с целью оптимизации.

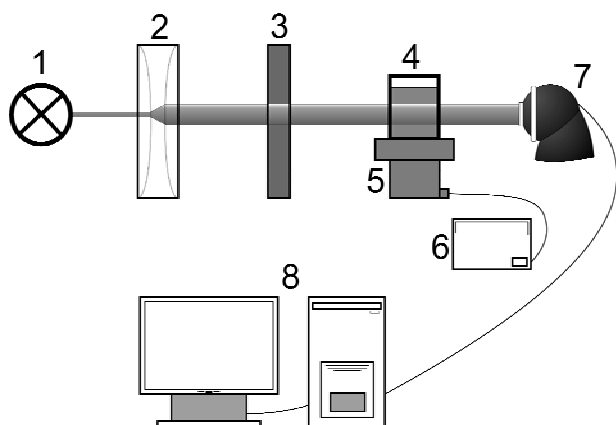


Рис. 1 Схема установки для регистрации реакции агглютинации эритроцитов: 1 – светодиод, 2 – конденсор, 3 – нейтральный светофильтр, 4 – кювета, 5 – ультразвуковой вибратор, 6 – ультразвуковой генератор, 7 – цифровая фотокамера, 8 – компьютер.

Сразу после приготовления смеси каждая проба подвергалась воздействию стоячей ультразвуковой волны. Кювета объемом 3000 мкл прямоугольной формы с внутренней толщиной зазора 5 мм с исследуемой смесью располагалась на пьезопреобразователе, УЗ волна ориентировалась в вертикальном направлении. Для возбуждения пьезокерамического преобразователя использовался генератор ГЗ-112/1 с усилителем. 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.

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Биообъект зондировался коллимированным излучением светодиода типа LXHL-G1S, спектр которого соответствовал спектру поглощения гемоглобина в зеленой области (рис. 2). Режим питания светодиода типа LXHL-G1S: напряжение 3 В, сила тока 0,3 А. Зондирующий пучок, после прохождения сквозь образец, попадал на полихромную web-камеру Logitech QuickCam.

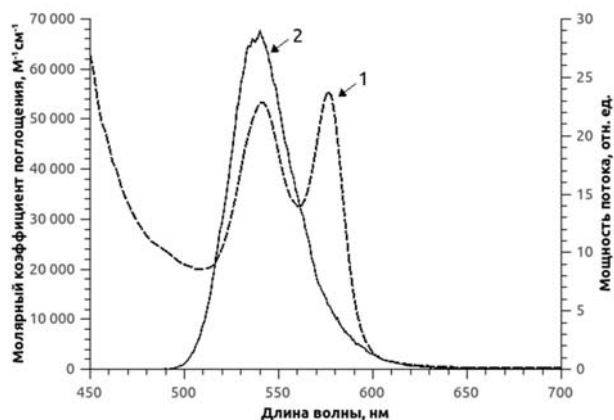


Рис. 2 Спектры: 1 – поглощения гемоглобина (левая ось ординат); 2 – излучения светодиода (правая ось ординат).

Web-камера и источник ультразвука включались одновременно, и в течение всего времени воздействия снималось видео процесса расслоения исследуемой взвеси под действием стоячей ультразвуковой волны. Время УЗ воздействия на исследуемую взвесь варьировались в зависимости от степени разведения эритроцитарной массы от 3 до 20 минут. Затем полученные видео-файлы разбивались на отдельные фотокадры с частотой 1 кадр/с. Выбранные изображения подвергались разложению на RGB компоненты, причем анализировалась лишь G составляющая. Выбор G компоненты сопряжен со спектром поглощения света гемоглобином в зеленой области и, естественно, со спектром зондирующего излучения светодиода (рис. 2).

### Экспериментальные результаты

На рис. 3 представлены некоторые фотокадры видео процесса группировки эритроцитов, расслоения взвеси под действием стоячей УЗ волны, а затем разрушения этих слоев в силу седиментации эритроцитарных агрегатов. Рис. 3а соответствует начальному моменту времени, когда ультразвук уже включен, но процесс расслоения взвеси «кровь-физиологический раствор» практически еще не начался. При этом эритроциты распределены в кювете относительно однородно, взвесь клеток достаточно эффективно поглощает световой поток излучаемый светодиодом с  $\lambda \pm \Delta\lambda = 540 \pm 20$  нм (рис. 2), поэтому яркость фотоизображения близка к нулю.

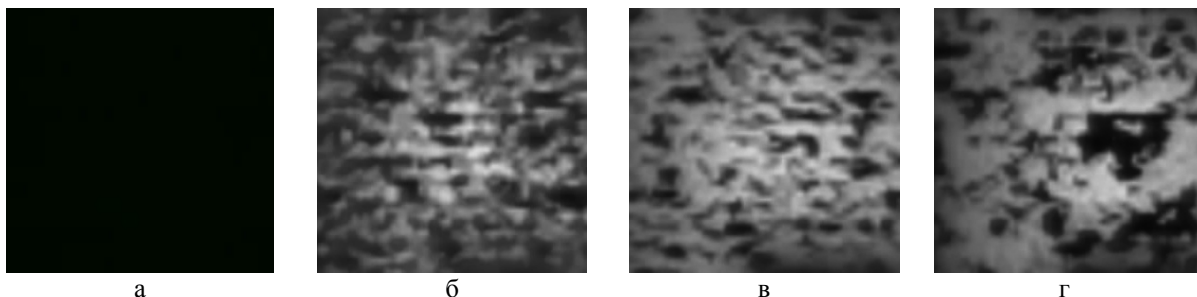


Рис. 3 Фотоизображения в канале G взвеси «кровь-физиологический раствор» в процессе ее облучения стоячей УЗ волной в моменты времени относительно момента включения ультразвука: а)  $t = 5$  с (начало облучения,  $K = 0,08$ ), б)  $t = 50$  с ( $K = 0,68$ ), в)  $t = 226$  с ( $K = 0,4$ ), г)  $t = 800$  (конец облучения,  $K = 0,2$ )

Рис. 3б демонстрирует расслоение суспензии клеток к 50-ой секунде после включения ультразвука: темным полосам соответствуют области сгруппированных эритроцитов, интенсивно поглощающих свет; светлые полосы – области с малым количеством клеток, свет относительно

свободно проходит сквозь эти зоны. Слои эритроцитов левитируют, удерживаясь стоячей УЗ волной, а некоторое нарушение периодичности полос обусловлено не идеальностью распределения УЗ поля. К 226-ой секунде (рис. 3в) эритроциты, сгруппированные в области узлов стоячей УЗ волны, образовали столь крупные агрегаты, что УЗ поле оказывается не способным удерживать столь тяжелые агрегаты, происходит перемешивание слоев, изображение становится более однородным. Окончательное нарушение картины расслоения эритроцитов видно на рис. 3г (800-ая секунда) за несколько секунд до выключения ультразвука.

### Принцип обработки экспериментальных результатов

Для количественной обработки фотографий (рис. 3) предложен и реализован следующий прием. Искусственно задавалась модель фотоизображения стоячей УЗ волны в виде функции распределения ее интенсивности (рис. 4а):

$$Y(X) = \sin^2\left(\frac{2\pi X}{\lambda} + \varphi\right), \quad (1)$$

где  $\varphi$  – начальная фаза картины стоячей волны. Экспериментальные результаты (рис. 4б) сопоставлялись построчно с заданной моделью (рис. 4а), рассчитывался коэффициент корреляции средних значений яркости строк этих двух фотоизображений.

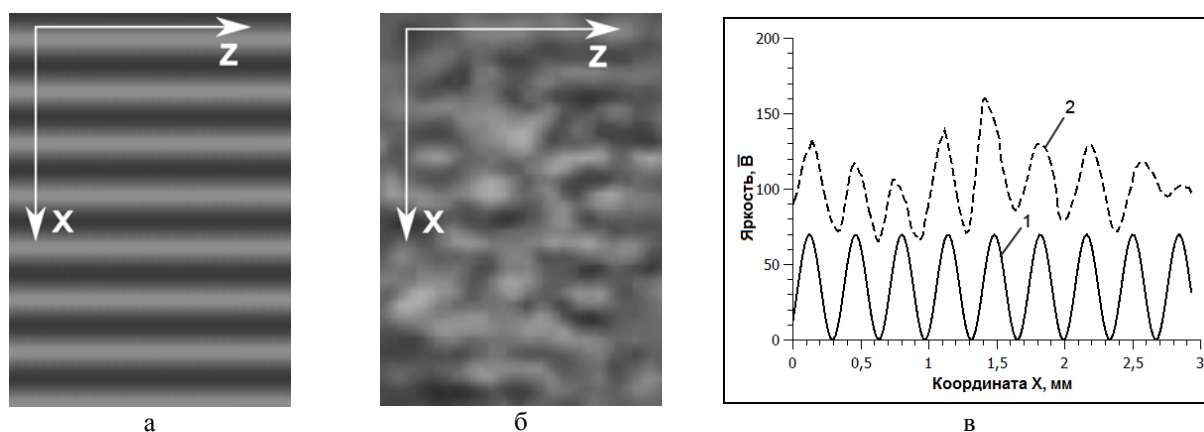


Рис. 4 Визуализация

а) заданной модели стоячей УЗ волны; б) расслоения клеток (эксперимент); в) графиков зависимостей средних значений яркости строк фотоизображений а) и б) от координаты X: 1 – модель (рис. 4а); 2 – эксперимент (рис. 4б). Падающая УЗ волна распространялась в направлении «-X», отраженная от границы «жидкость-воздух» - в направлении «X»

Программа для компьютерной обработки предусматривала выделение в фотоизображении некоторой «вырезаемой» зоны с заданными координатами (белая рамка на рис. 5). В пределах этой зоны задавалось «окошко» (черная рамка) размером  $100 \times 195$  пикселей, которое перемещалось в пределах зоны с шагом 10 пикселей.

В пределах этого «окошка» производилось построчное усреднение яркости для зеленой компоненты RGB разложения фотоизображений как для модели стоячей волны, так и для фотокадров в эксперименте. Далее рассчитывался коэффициент корреляции  $K$  между распределениями усредненных значений яркости. В целях повышения коэффициента корреляции  $K$ : 1) подбиралась начальная фаза  $\varphi$ ; 2) для каждого экспериментального фотокадра уточнялось значение периода. Затем «окошко» смещалось на 10 пикселей и процедура повторялась. Смещения «окна» вызваны необходимостью поиска области в пределах избранной зоны с максимально четким расслоением взвеси, а, следовательно, с максимальным значением коэффициента корреляции. Причинами перемещения области с четким расслоением клеток



являются: 1) самопроизвольная седиментация клеток и их агрегатов в разных участках зоны, 2) не идеальность картины поля стоячей УЗ волны.

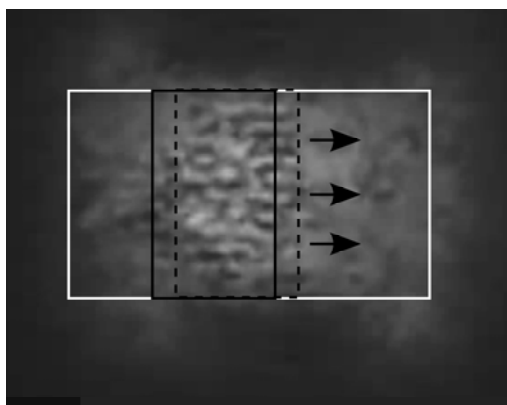


Рис.5 Принцип обработки фотоизображений

### Результаты компьютерной обработки экспериментов

Зависимости коэффициентов корреляции  $K$  между выборками, соответствующими распределениям построчно усредненных значений яркости для фотоизображений модели и экспериментальных данных, от времени действия стоячей УЗ волны приведены на рис. 6. Полагаем, что максимум  $K$  (рис. 6а,  $t = 52$  с) соответствует состоянию, когда эритроциты из области шириной  $\Delta X = \pm \lambda/4$  относительно узла стоячей волны группируются в область  $\Delta X = \pm \lambda/8$  относительно той же точки.

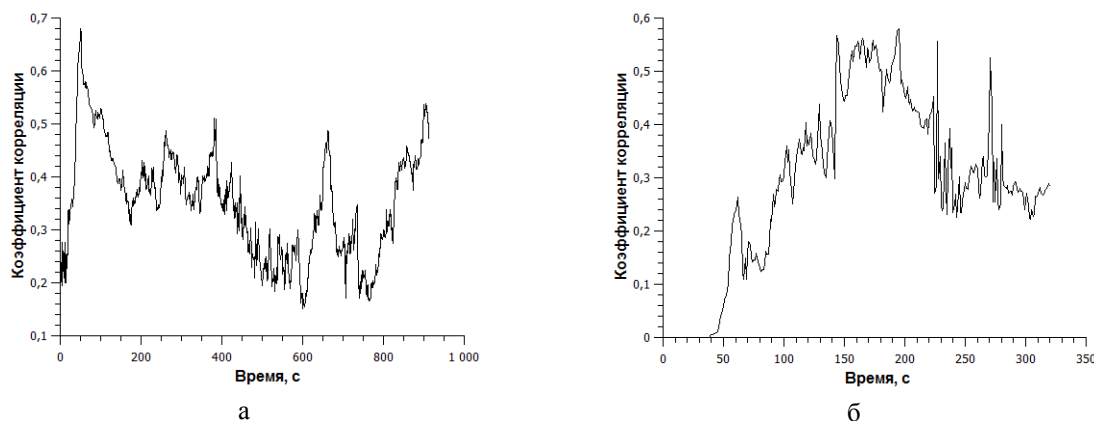


Рис. 6 Зависимость коэффициента корреляции  $K$  от времени действия стоячей УЗ волны  
 а) взвесь эритроцитов в физиологическом растворе (модель отрицательной реакции агглютинации, отношение количества эритроцитарной массы к количеству физиологического раствора 1:300); б) смесь «кровь- агглютинирующая сыворотка – физраствор» (положительная реакция агглютинации, отношение количества эритроцитарной массы к суммарному количеству гемагглютинирующей сыворотки и физиологического раствора 1:100)

В то же время авторы осознают, что время группировки найдено косвенным образом, путем анализа корреляции между выборками, которые соответствуют фотоизображениям рис. 4а, 4б полученным на основании оптических наблюдений. Более правильным, но технически более сложным, является определение времени группировки эритроцитов путем непосредственного исследования кинетики изменения концентрации эритроцитов в заданной области  $\Delta X = \pm \lambda/8$  относительно узла стоячей УЗ волны. Отметим, что на рис.3 приведены численные значения коэффициента корреляции  $K$  в различные моменты времени, которые соответствуют графику рис.6а. Столь резкий пик коэффициента корреляции не наблюдается для смеси «кровь-сыворотка-физиологический раствор» (рис. 6б). Это обусловлено тем, что присутствие сыворотки приводит к агглютинации эритроцитов с одновременным значительным укрупнением агглютинатов под

действием УЗ поля. При этом усиливается их седиментация, что нарушает картину расслоения взвеси, и, следовательно, снижает уровень коэффициента корреляции  $K$ .

Кривые, подобные рис. 6а, были получены экспериментально для различных концентраций эритроцитов в физиологическом растворе, зависимость времени группировки от концентрации эритроцитов представлена на рис. 7.

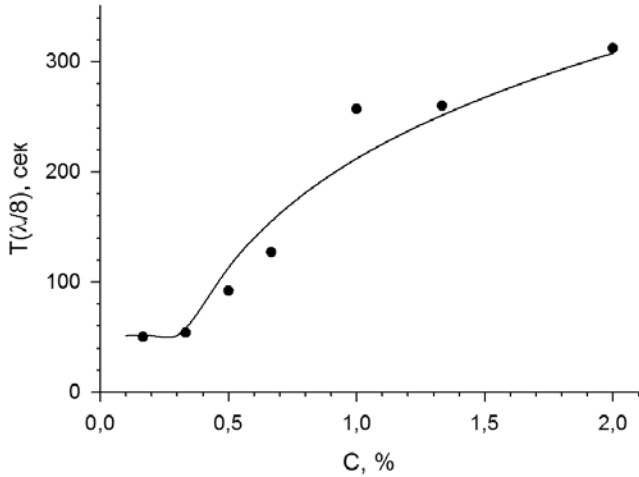


Рис. 7 Зависимость времени группировки эритроцитов в области  $\Delta X = \pm \lambda/8$  относительно узла стоячей УЗ волны. Символами  $\bullet$  отмечены экспериментальные результаты, сплошная линия – математическое моделирование

Из рис. 7 видно: увеличение содержания эритроцитов в растворе приводит к естественному увеличению времени группировки. Это обусловлено двумя причинами: а) вблизи узла стоячей УЗ волны уменьшается радиационная сила давления, перемещающая клетку; б) увеличивается структурная вязкость среды за счёт увеличения концентрации эритроцитов по мере поступления их в узловую зону. Более детально процесс перемещения эритроцитов в поле УЗ волны моделируется в разделе 5.

#### Моделирование движения клеток крови в поле стоячей УЗ волны

В поле звуковой волны на частицу действуют гидродинамические силы. С одной стороны, движение клетки обусловлено радиационной силой  $F_p$ , которую можно записать в виде [25]:

$$F_p = - \left[ \frac{P_0^2 V \beta_0}{2\lambda} \right] \cdot \left[ \frac{5\rho - 2\rho_0}{2\rho + \rho_0} - \frac{\beta}{\beta_0} \right] \cdot \sin\left(\frac{4\pi X}{\lambda}\right), \quad (2)$$

где  $P_0$  – амплитуда звукового давления,  $V$  – объём движущейся частицы,  $\lambda$  – длина УЗ волны,  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности клетки и окружающей среды,  $\beta$  и  $\beta_0$  – их сжимаемости,  $X$  – расстояние между частицей и узлом давления УЗ волны. С другой стороны, обратим внимание на то, что движению сферической частицы в жидкости препятствует сила Стокса  $F_C$ , равная:

$$F_C = 6\pi\eta r v_0, \quad (3)$$

где  $\eta$  – вязкость среды [24],  $r$  – радиус частицы,  $v_0$  – скорость её движения. Следовательно, сферическая частица движется под действием результирующей силы  $F$ , равной:

$$F = ma = F_p - F_C, \quad (4)$$

где  $m$  – масса движущейся частицы,  $a$  – её ускорение. Для небольшого перемещения  $\Delta X$  изменение скорости незначительно и, следовательно, ускорением на этом участке можно пренебречь. Тогда (4) принимает вид:

$$0 = F_p - F_C, \quad (5)$$

из которого легко можно получить выражение для мгновенной скорости движения частицы в точке отстоящей от узла давления УЗ волны на расстояние  $X$ :

$$v_0(X) = - \left[ \frac{P_0^2 r^2 \beta_0}{9\lambda\eta} \right] \cdot \left[ \frac{5\rho - 2\rho_0}{2\rho + \rho_0} - \frac{\beta}{\beta_0} \right] \cdot \sin\left(\frac{4\pi X}{\lambda}\right). \quad (6)$$

Так как расстояние между соседними узлами поля давления равно половине длины УЗ волны, то со временем вблизи узла соберутся клетки, отстоящие от узла на четверть длины волны ( $\pm \lambda/4$ ) и ближе.

Время, которое требуется частице, чтобы достичь узла, зависит от её начального положения. В литературе обычно рассматривается время, за которое частицы соберутся в некоторой зоне вблизи узла [24, 26]. Анализ распределения среднего построчного значения яркости по оси  $X$  на рис. 4б позволило выбрать ширину зоны вблизи узла приблизительно равную  $\pm \lambda/8$ . Тогда время, за которое частицы достигнут границы этой зоны из области, отстоящей от узла на расстояние  $X_0$ , можно рассчитать по формуле:

$$T = \int_{x_0}^{\lambda/8} \frac{dX}{v_0(X)}. \quad (7)$$

Результаты численного интегрирования по формуле (7) можно использовать для анализа изменения числа клеток в заданном объёме с течением времени. Однако, все вышеизложенное, описывает движение единичной сферической частицы в поле стоячей УЗ волны. Так как в настоящей работе рассматривается расслоение суспензии клеток крови в поле стоячей УЗ волны, то следует учитывать влияние окружающих клеток на движение эритроцита.

В работе [27] для учета влияния геометрии цилиндрического сосуда, в котором происходит движение сферической частицы, была предложена следующая формула:

$$v = \frac{v_0}{\left(1 + 2,4 \frac{r}{R}\right) \left(1 + 3,3 \frac{r}{H}\right)}, \quad (8)$$

где  $v_0$  – скорость движения частицы в сосуде бесконечного объема,  $r$  – радиус частицы,  $R$  – радиус сосуда,  $H$  – расстояние от частицы до дна сосуда. Воспользуемся подходом [27] и аналогом формулы (8) для модельного описания движения эритроцита среди окружающих ее клеток (рис. 8).

Рассмотрим движение эритроцита 1 в некотором объеме среди его окружения. При этом эритроциты 2,3 и 4,5 модельно будем полагать аналогами стенок сосуда, а эритроцит 6 – его дном. Формулу (8) запишем в виде:

$$v = \frac{v_0}{\left(1 + K_1 \frac{r}{l_x}\right) \left(1 + K_2 \frac{r}{l_z}\right)}, \quad (9)$$

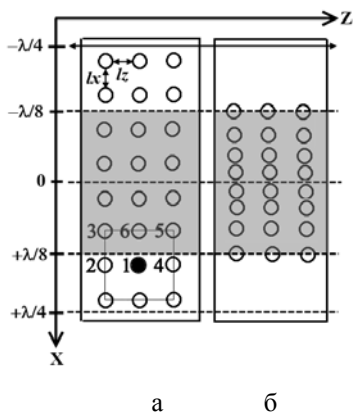


Рис. 8 Модель группировки эритроцитов в поле стоячей УЗ волны: а) распределение эритроцитов до воздействия ультразвуком, б) распределение эритроцитов после УЗ действия. Точка О соответствует узлу ультразвуковой стоячей волны

Будем считать, что изначально эритроциты находились эквидистантно относительно друг друга (рис. 8а), тогда  $l_x = l_z$ , а  $K_1 = K_2 = K$  ( $K$  – эмпирически подбираемый множитель). В процессе

расслоения суспензии частиц в поле стоячей УЗ волны (рис. 8б) расстояние между клетками вдоль оси  $X$  ( $I_x$ ) изменяется, а расстояние вдоль оси  $Z$  ( $I_z$ ) полагается неизменным.

При рассмотрении движения тела в поле УЗ волны главную роль играют его размер и форма. Эритроциты человека в нормальных условиях (*in vivo*) имеют форму двояковогнутого диска, диаметр которого колеблется от 5,7 (микроциты) до 9,35 мкм (макроциты). Однако, большинство клеток (68 %) имеют диаметр от 7,0 до 8,0 мкм (нормоциты) при отношении диаметра к наибольшей толщине эритроцита приблизительно равном 4. Однако, в экспериментальных условиях (*in vitro*) без изменения объёма эритроциты постепенно превращаются в эхиноциты (поверхность покрывается шипами), стомациты (односторонне вогнутый диск), сфероциты и др. Точный расчёт движения частиц такой формы в поле УЗ волны является сложной задачей. Поэтому для упрощения описания движения клеток аппроксимируем эритроцит шаром эквивалентного объёма. Так как объём среднего эритроцита составляет примерно 87 фемтолитров [28], то его радиус составляет приблизительно 2,75 мкм.

Для численного интегрирования использовались следующие исходные параметры:  $P_0 = 27$  КПа;  $\lambda = 0,576 \cdot 10^{-3}$  м;  $\rho \approx 1,092 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [28];  $\rho_0 = 1,0045 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [29];  $\beta_0 = 4,58 \cdot 10^{-10}$  Па<sup>-1</sup> [26];  $\beta = 3,48 \cdot 10^{-10}$  Па<sup>-1</sup> [30];  $K = 3,33$ .

Зависимость времени, необходимого эритроцитам для сбора вблизи узловой плоскости, от их начальной концентрации отображены в виде кривой на рис. 7. Из рисунка видно, что в рамках принятой модели и соответствующего приближения получено хорошее согласие теоретической кривой с экспериментальными результатами.

## Выводы

Настоящую работу следует рассматривать как элемент развития акусто-оптического метода определения группы крови человека. На основе цифровой визуализации предложен и апробирован экспериментально способ определения времени группировки эритроцитов *in vitro* с помощью стоячей ультразвуковой волны. Показано, что время группировки существенно зависит от исходной концентрации эритроцитов в суспензии клеток, а также других экспериментальных условий. Полученные экспериментальные результаты использованы для построения теоретической модели группировки эритроцитов в узлах стоячей УЗ волны.

С практической точки зрения результаты экспериментов позволят оптимизировать акусто-оптический метод, повысить его разрешающую способность, а, следовательно, надежность определения группы крови. Предложенная модель группировки клеток ультразвуком способствует пониманию механизма исследуемого процесса. В дальнейшем эта модель может быть использована для описания кинетики движения не только свободных эритроцитов, но и их иммунных комплексов, а также клеток иной природы.

## Литература

1. G. Whitworth, M.A. Grundy, W.T. Coakley // *Ultrasonic*. 1991. Vol. 29. P. 439.
2. C.J. Schram // *Adv. Sonochem*. 1991. Vol. 2. P. 293.
3. W.T. Coakley, G. Whitworth, M.A. Grundy, et al. // *Bioseparations*. 1994. Vol. 4. P. 73.
4. W.T. Coakley, D.W. Bardsley, M.A. Grundy, et al. // *J. Chem. Tech. Biotech*. 1989. Vol. 44. P. 43.
5. D.G. Kilburn, D.J. Clarke, W.T. Coakley, et al. // *Biotech. Bioeng*. 1989. Vol. 34. P. 559.
6. O. Doblhoff-Dier, Th. Gaida, H. Katinger, et al. // *Biotechnol. Prog*. 1994. Vol. 10. P. 428.
7. J.J. Hawkes, W. Coakley // *Enzyme Microb. Tech*. 1996. Vol. 19. P. 57.
8. J.J. Hawkes, M.S. Limaye, W.T. Coakley // *J. Appl. Microb*. 1997. Vol. 82. P. 39.
9. F. Trampler, S.A. Sonderhoff, P.W.S. Pui, et al. // *Biotech*. 1994. Vol. 12. P. 281.
10. C.A. Miles, M.J. Morley, W.R. Hudson, et al. // *J. Appl. Bacteriol*. 1995. Vol. 78. P. 47.
11. M.A. Grundy, W.E. Bolek, W.T. Coakley, et al. // *J. Immunol. Methods*. 1993. Vol. 165. P. 57.
12. M.A. Grundy, K. Moore, W.T. Coakley // *J. Immunol. Methods*. 1994. Vol. 176. P. 169.
13. E.T. Nerys, W.T. Coakley // *Ultrasound in Med. & Biol*. 1996. Vol. 22. P. 1277.
14. А.Н. Алипов, В.З. Ванинский, Л.Б. и др. Способ определения реакции агглютинации Авторское свидетельство изобретения. №1683760, приоритет от 04.06.1987, опубликовано Бюл. №38 от 30.10.1991.
15. В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий // *Опт. и спектр*. 2000. Т. 89. С. 109.
16. В.А. Дубровский, А.А. Долмашкин // *Опт. и спектр*. 2010. Т. 109 (2). С.1346-50.



17. В.А. Дубровский, А.А. Долмашкин // Медицинская техника. 2012. №2. С. 24-30.
18. А.А. Долмашкин, В.А. Дубровский, И.В. Забенков // Квантовая электроника. 2012. Т.42. №5. С. 409-417.
19. В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева Оптимизация условий прямой и обратной реакций агглютинации эритроцитов, усиленных стоячей ультразвуковой волной // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013. Саратов : Изд-во «Новый ветер», 2013, стр. 34-42
20. В.А. Дубровский, И.В. Забенков, С.О. Торбин // Медицинская техника. 2013. №3. С. 14-17.
21. Yu. A. Ganiлова, V.A. Doubrovski, I. V. Zabenkov // Proc.SPIE. 2011 Vol. 7999. P. 799903
22. В.А. Дубровский, Ю.А. Ганилова, И.В. Забенков // Оптика и спектроскопия. 2013. Т.115. № 2. С. 75–85
23. V.A. Doubrovski, K.N. Dvoretzki // Ultrasound in Med. & Biol. 2000. Vol. 26. P. 655.
24. В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий, А.Э. Балаев // Акустический журнал. 2004. Т. 50(2). С.184.
25. E.T. Nerys, W.T. Coakley. Measurement of antigen concentration by an ultra-sound-enhanced latex immunoagglutination assay. // Ultrasound in med. and biol. – 1996. – Vol. 22, N 5. – P. 1277.
26. J.J. Hawkes, M.S. Limaye, W.T. Coakley // J. appl. microb. 1997. Vol. 82. P. 39.
27. R. Ladenburg // Ann. d. Phys. 1907. B. 23. S. 447.
28. В.А. Левтов, С.А. Регирер, Н.Х. Шадрина. Реология крови. Издательство Медицина. Москва. 1982.
29. E.C. Everbach, R.E. Apfel // J. acoust. soc. am. 1995. Vol. 98. P. 3428.
30. K.K. Shung, B.A. Krisko, J.O. Ballard // J. acoust. soc. am. 1982. Vol. 72. P. 1364.

## **РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АКУСТО-ОПТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППЫ КРОВИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ОБРАБОТКИ ФОТОИЗОБРАЖЕНИЙ**

*В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева*

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

Предложен и экспериментально апробирован в трех вариантах статистический дискретный способ обработки фотоизображений для акусто-оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов и основанного на нем способа определения группы крови. Показано, что дискретный способ дает значительный выигрыш в разрешающей способности акусто-оптического метода типирования крови по сравнению с традиционным фотометрическим подходом. Сочетание четырех рассмотренных в работе подходов к обработке фотоизображений в одном эксперименте может привести к повышению надежности типирования проб крови. Дискретный способ обработки экспериментальных результатов является существенным элементом развития акусто-оптического метода определения групповой принадлежности крови человека. Данное исследование может быть использовано при разработке автоматизированного устройства для инструментального определения групповой принадлежности крови человека. Ключевые слова: АВ0, определение группы крови, агглютинация, эритроцит, седиментация, RGB разложение, статистический анализ изображений.

### **Введение**

Определение группы крови по системе АВ0 или Rh (системе резус) является одним из наиболее часто используемых тестов лабораторной диагностики [1]. Естественно, что чрезвычайная частотность подобных тестов требует создания специальной аппаратуры, автоматов для инструментального 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 сигнала  $P_-$  для отрицательной реакции агглютинации (сыворотка иммунологически не соответствует данной группе крови - агглютинаты не образуются) [11,12]. Очевидно, что увеличение разрешающей способности прибора 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], их седиментация в кювете [12], регистрация агглютинатов в статике методом цифровой микроскопии [1]. Сочетание ультразвукового действия на исследуемый биообъект с его зондированием световым излучением будем называть акусто-оптическим методом типирования крови.

В [5,13-15] регистрация фотосигнала производилась аналоговым способом с помощью фотодиода, а в [11,12,16,17] использовалась цифровая полихромная web-камера с последующей обработкой фотографии с помощью ПК. В полученных фотоизображениях выбиралась область, соответствующая зондирующему пучку, и находилось среднее по области обработки значение яркости  $B_{cp}$ . Далее осуществлялось сравнение величин яркости  $B_{cp}$  для случаев положительной  $B_{cp+}$  и отрицательной  $B_{cp-}$  реакций агглютинации. Естественно, при положительной реакции агглютинации эритроцитов усиленной ультразвуковой волной происходит интенсивная седиментация агглютинатов и, как результат, среда значительно просветляется. При отрицательной реакции явление агглютинации эритроцитов не происходит, а эритроцитарные агрегаты, сформированные ультразвуковой волной рассыпаются при ее выключении, среда остается не прозрачной. Поэтому соотношение яркостей для этих двух типов реакций, т.е. разрешение  $R_B = B_{cp+} / B_{cp-} > 1$ . С целью увеличения  $R_B$  зондирование реакционной смеси «кровь-сыворотка» производилась лучом с длиной волны  $\lambda = 540$  нм (максимум спектра зеленого светодиода), соответствующей полосе поглощения гемоглобина в зеленой области спектра, а анализ величин яркости фотоизображений  $B_{cp+}$  и  $B_{cp-}$  производился для G компоненты RGB разложения фото [16]. Естественно, что при таком подходе максимально возможное разрешение метода ограничивается диапазоном изменения величины яркости  $B$ , которая в случае 8-битного кодирования фотоизображения варьируется в пределах 0-255. Кроме того, при таком фотометрическом подходе практически не используются преимущества web-камеры, как цифрового фотоприемника.

В этой связи в настоящей работе с целью расширения потенциальных возможностей в достижении больших значений разрешающей способности акусто-оптического метода типирования крови с применением web-камеры, предлагается использовать другой, не фотометрический, дискретный подход к обработке фотоизображений процесса седиментации эритроцитов и их агрегатов (отрицательная реакция агглютинации) и агглютинатов (положительная реакция). Дискретность подхода заключается в том, что предлагается не усреднять яркость всех пиксель, входящих в зону обработки фотоизображения, как для положительной, так и для отрицательной реакции агглютинации, а провести анализ каждого пикселя с учетом его яркости. Такой анализ для положительной и отрицательной реакций в пределах избранных для математической обработки зонах фотоизображений выполнен в трёх вариантах: 1) подсчет дисперсии распределения яркости пиксель изображения в заданной зоне, 2) подсчет количества пиксель с заданной яркостью, 3) расчет суммарной яркости анализируемых пиксель.

Задача настоящей работы – экспериментальная апробация предложенного дискретного подхода в обработке фотоизображений при акусто-оптическом типировании крови, выявление особенностей такого подхода, оценка достижимых величин разрешающей способности разрабатываемого метода определения групповой принадлежности крови.

**Объект исследования, технология пробоподготовки, техника экспериментов**

Объект исследования, технология пробоподготовки. Разрабатываемый акусто-оптический метод определения группы крови апробировался в рамках перекрестного способа, который, как известно, состоит из двух компонент – прямой и обратный способы типирования крови. Объектом исследования являлась донорская кровь всех четырех групп по системе АВ0, соответствующие агглютинирующие сыворотки и стандартные эритроциты. Образцы донорской крови подвергались центрифугированию (3000 обор/мин, 5 минут), затем плазма отбиралась для дальнейшего определения группы крови обратным способом, а эритроцитарная масса использовалась для типирования образца крови прямым методом. Напомним, что прямая компонента перекрестного метода определения группы крови заключается в исследовании способности эритроцитов донора или пациента к агглютинации с помощью стандартных гемагглютинирующих сывороток. В этом случае, цельная кровь или предварительно разбавленные физиологическим раствором эритроциты донора, пациента смешиваются с сыворотками I, II, III и, при необходимости, с сывороткой IV группы крови. Наблюдая за тем, в каких пробах наступила реакция агглютинации, врач-лаборант определяет группу крови. Обратная компонента перекрестного метода заключается в анализе плазмы крови донора, пациента при помощи стандартных эритроцитов. В этом случае, плазма крови смешивается со стандартными эритроцитами I, II и III групп, и затем, в зависимости от того, в каких пробах наступила реакция агглютинации, врач-лаборант определяет группу исследуемой крови. Комплекс предварительных экспериментов [1, 16] выявил оптимальные условия для наблюдения реакции агглютинации эритроцитов для обеих компонент перекрестного метода. Для прямой компоненты оптимальными являются: соотношение объемов «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 обратной компоненты перекрестного метода оптимальными являются: соотношение объемов «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 определения групповой принадлежности крови человека турбидиметрическим методом для обеих компонент перекрестного метода использовалась кювета объемом 3000 мкл прямоугольной формы с внутренней толщиной зазора 5 мм.

Техника экспериментов. Сразу после приготовления образца каждая проба подвергалась воздействию стоячей ультразвуковой (УЗ) волны. Кювета с исследуемой смесью располагалась на пьезопреобразователе, УЗ 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» - 90 с [1, 16]. Это же время использовалось и для смеси «исследуемая плазма-стандартные эритроциты-физиологический раствор».

Фотографирование процесса седиментации эритроцитов, их агрегатов (отрицательная реакция агглютинации) или эритроцитарных агглютинатов (положительная реакция) осуществлялось web-камерой спустя 90 с. после выключения ультразвука (время инкубации образца).

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

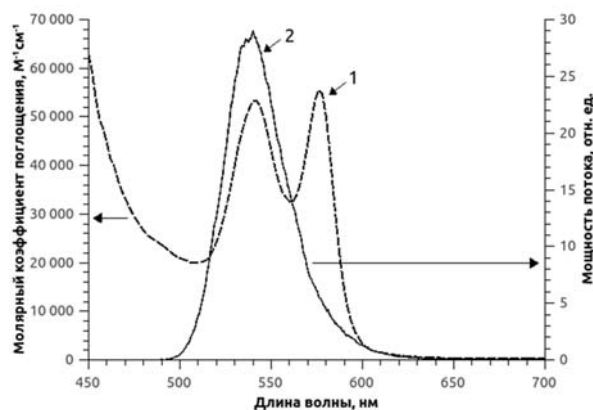


Рис. 1 Спектры

1 – поглощение гемоглобина (левая ось ординат);  
2 – излучение светодиода (правая ось ординат)

Луч, прошедший исследуемый раствор, поступал на полихромную web-камеру Logitect-Quick Cam, с помощью которой кювета с раствором фотографировалась. Обработка фотоизображений производилась с помощью ПК, причем при проведении экспериментальных работ все настройки web-камеры были зафиксированы и не изменялись.

Специальный подбор спектра излучателя (рис.1) обеспечивал низкий уровень яркости фотоизображений при отрицательной реакции агглютинации ввиду сильного поглощения света гемоглобином взвешенных клеток. В то же время, при положительной реакции величины яркости были значительно выше из-за просветления среды вызванной седиментацией крупных эритроцитарных агглютинатов.

### Компьютерная обработка фотоизображений

Последовательно рассмотрим четыре варианта компьютерной обработки экспериментально получаемых фотоизображений: фотометрический и три варианта предлагаемого авторами дискретного подхода.

Фотометрический подход. Как и в [1, 11, 12, 16] здесь для всех подходов к обработке фотоизображений, в том числе и фотометрического, осуществлялось разложение каждого изображения на RGB компоненты, причем статистическому анализу подвергалась лишь составляющая G. Кроме того, на каждом фотоизображении выбиралась зона квадратной формы шириной  $w$ , соответствующая области с наибольшей яркостью изображения для положительной реакции (Рис.2). Ширина зоны  $w$  могла варьироваться в зависимости от задачи эксперимента, а ее координаты оставались постоянными при проведении исследований с различными образцами крови.

Из рис. 2 видно сильное отличие фотоизображений: при отрицательной реакции агглютинации поглощение зондирующего светового потока гемоглобином взвеси клеток настолько сильное, что луч практически не способен «пробить» толщину кюветы с исследуемым образцом (Рис. 2а). При положительной реакции агглютинации среда становится значительно более прозрачной, на рис. 2б легко видеть взвешенные эритроцитарные агглютинаты. Заметим, что как для положительной, так и для отрицательной реакций агглютинации смесь «кровь-сыворотка» (прямой метод) или «стандартные эритроциты - плазма крови» (обратный метод) подвергалась ультразвуковому действию. Каждой цифровой фотографии на рис. 2 соответствует матрица значений яркости, причем объем каждой такой выборки определяется количеством пиксель выделенной зоны с заданным значением  $w$ . В рамках фотометрического подхода для обеих фотографий (Рис. 2) следует найти средние по области обработки  $w$  значения яркостей для положительной  $B_{cp+}$  и отрицательной  $B_{cp-}$  реакций агглютинации эритроцитов. Полученные средние значения яркости  $B_{cp+}$  и  $B_{cp-}$  пересчитывались в мощность светового потока, падающего на фотокамеру. Для этого использовалась экспериментально полученная калибровочная кривая – кривая соответствия средней мощности светового потока  $P_{cp}$ , падающего на CCD камеру, величине средней яркости пиксель  $B_{cp}$  (вопросы калибровки цифровых фотоприемников рассматривались, например, в [1,16,17]). В этом случае разрешение фотометрического метода в



данной его реализации вычисляется по формуле  $R_p = P_{cp+}/P_{cp-}$ , где  $P_{cp-}$  и  $P_{cp+}$  - значения средних мощностей световых потоков, падающих на CCD камеру для отрицательной и положительной реакций соответственно.

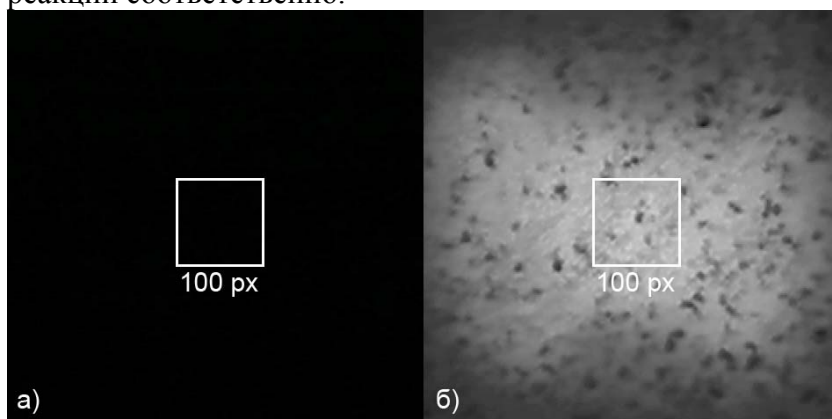


Рис. 2 Типичные фотографии засветки фотокамеры в зеленом G канале RGB разложения для прямого метода типирования крови  
а) отрицательная, б) положительная реакция агглютинации эритроцитов. Квадратами выделены зоны статистической обработки экспериментальных результатов, на рисунке указана ширина зоны  $w=100$  пиксель

Важно заметить, что 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). Естественно, это ограничение диапазона изменения величины яркости  $0 \leq B \leq 255$  приводит и к ограничению величины разрешающей способности  $R_p$ .

Дискретный подход. С целью снятия ограничения на величину разрешающей способности акусто-оптического метода типирования крови из-за пределов регистрируемых яркостей  $B$ , а, по сути, из-за разрядности используемой CCD-камеры, в данном исследовании предлагается использовать иной, не фотометрический, а дискретный подход к обработке фотоизображений. Дискретность подхода заключается в том, что предлагается не усреднять яркость всех пиксель, входящих в зону обработки фотоизображения (фотометрический подход), как для положительной, так и для отрицательной реакции агглютинации, а провести анализ каждого пикселя с учетом его яркости. Такой анализ для положительной и отрицательной реакций в пределах избранных для математической обработки зонах фотоизображений  $w$  выполнен в трёх вариантах: 1) подсчет дисперсии распределения числа пиксель фотоизображения изображения от величины их яркости в заданной зоне, 2) подсчет количества пиксель фотоизображения с заданной яркостью, 3) расчет суммарной яркости пиксель в анализируемой зоне.

*Расчет значения дисперсии распределения числа анализируемых пиксель фотоизображения от величины их яркости*

В отличие от рассмотренного выше фотометрического подхода, где вычисляется среднее значение яркости  $B_{cp}$  по выбранной зоне  $w$ , здесь строится распределение числа пиксель анализируемой области от величины их яркости  $N(B)$ . В качестве величины, характеризующей силу реакции агглютинации, позволяющую отличить положительную реакцию агглютинации от отрицательной, предлагается выбрать значение дисперсии данного распределения. На рис. 3 приводится типичный вид такого распределения по области с  $w = 100$  пиксель для отрицательной (кривая 1) и положительной (кривая 2) реакций агглютинации. Эти кривые (рис. 3) можно трактовать как количественное распределение яркости пиксель на фотографиях рис. 2 в рамках выбранной зоны ( $w = 100$  пиксель). Кривая 1 на рис. 3, указывает на то, что в выбранной зоне все пиксели фотоизображения имеют низкое значение яркости ( $B \leq 5$ ), а количество пиксель с яркостью  $B > 5$  равно нулю. Очевидно, что значение дисперсии данного распределения будет невелико. В то же время, график 2 (положительной реакции агглютинации) демонстрирует распределение  $N(B)$  иной формы: большинство пиксель данного фотоизображения имеют яркость от 100 до 200 ед. яркости, максимальное количество пиксель имеют яркость 168 ед. яркости. График этого распределения имеет значительную ширину, а, следовательно, выборка обладает большим значением дисперсии. Разрешение метода рассчитывалось по формуле:  $R_D = D_+/D_-$ , где  $D_+$  и  $D_-$

значения дисперсии распределения количества пиксель по величине яркости для положительной и отрицательной реакции соответственно.

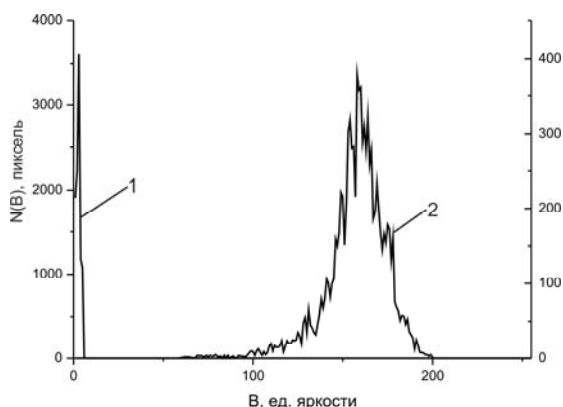


Рис. 3 Типичный вид распределения числа пиксель  $N(B)$  с яркостью равной  $B$  по области с  $w = 100$  пиксель для отрицательной реакции  $N_-(B)$  (кривая 1, левая ось ординат) и положительной реакции  $N_+(B)$  (кривая 2, правая ось ординат)

Такой подход позволяет надеяться при прочих равных условиях на большее значение величины разрешающей способности по сравнению с фотометрическим подходом. Действительно, средняя по зоне  $w$  яркость  $B_{\text{ср}}$  ограничена пределами  $0 \leq B_{\text{ср}} \leq 255$  (8-разрядная CCD-камера, фотометрический подход, см. раздел 3.1), в то время как дисперсия распределения  $N(B)$  может изменяться значительно в более широких пределах. Например, для распределений числа пиксель по величине яркости, приведенных на рис. 3, для положительной реакции агглютинации дисперсия  $D_+ = 300$ , а для отрицательной  $D_- = 1,5$  ( $w=100$  пиксель). Тогда разрешение  $R_D = D_+/D_- = 200$ , в то время как фотометрия дает  $R_P = 139$ .

Проведенные оценки разрешения  $R_P$  и  $R_D$ , как и рис. 2 и 3 относятся к определенной пробе исследуемой крови. Подобные экспериментальные исследования проведены с 28 образцами четырех групп крови четырех доноров. Естественно, каждый образец имел свои особенности, а, следовательно, вариации фотоизображений и кривых подобных рис. 2 и 3. Это обусловлено многими факторами: концентрация эритроцитов в образцах, содержание гемоглобина, способность эритроцитов образцов к агглютинации, вязкость крови и др. Такая вариабельность экспериментальных результатов для различных проб крови, безусловно, отражаются на величине разрешающей способности метода типирования крови.

Оценка среднего значения разрешающей способности метода типирования крови возможна путем нахождения усредненных по образцам проб крови значений дисперсии распределения пиксель фотоизображения по яркости для положительной  $\overline{D_+}$  и отрицательной  $\overline{D_-}$  реакций агглютинации. Разрешение в этом случае находится по формуле  $\overline{R_D} = \overline{D_+} / \overline{D_-}$ . Например, для принятого значения  $w=100$  пиксель, величина разрешения  $\overline{R_D} = \overline{D_+} / \overline{D_-}$  оказывается равной 328 для прямой компоненты перекрестного метода и 399 для обратной компоненты. Естественно, существенный разброс экспериментальных результатов по всем исследуемым образцам крови может привести как к снижению, так и к повышению разрешающей способности метода типирования крови для данного конкретного образца крови по сравнению со средним значением. Заметим, что здесь и далее нижние индексы таких параметров как, например,  $D_{\text{ср}}$  или  $B_{\text{ср}}$  соответствуют их усреднению по зоне обработки фотоизображений  $w$ , в то время как горизонтальная черта (макрон) над параметром, например,  $\overline{D}$  означает усреднение экспериментальных результатов по образцам.

#### *Расчет количества пиксель фотоизображения с заданной яркостью*

Идея данного варианта дискретного способа обработки фотоизображений заключается в том, что в отличие от фотометрии, за измеряемый параметр предлагается принять не среднее по зоне с выбранным  $w$  значение яркости  $B_{\text{ср}}$ , а число пиксель  $N(B \geq B_{\text{нор}})$  той же зоны  $w$ , но с яркостью, превышающей некоторое заданное исследователем пороговое значение  $B_{\text{нор}}$ . Эту

величину можно рассчитать по формуле  $N(B \geq B_{nop}) = \sum_{k=B_{nop}}^{255} N_k$ , где  $k$  – текущая яркость пикселя,

$B_{nop}$  – выбранное пороговое значение яркости,  $N_k$  – количество пиксель изображения с яркостью равной  $k$ . Эта идея довольно очевидна из фотографий (Рис. 2а, б): количество пиксель с максимально возможной для отрицательной реакции агглютинации яркостью мало (Рис. 2а), в то время как для положительной реакции число пиксель с такой и большей яркостью (Рис. 2б) чрезвычайно велико. Тогда за разрешающую способность метода можно принять соотношение количеств таких пиксель для положительной и отрицательной реакций агглютинации.

Естественно, число пиксель  $N(B \geq B_{nop})$  зависит от заданного уровня  $B_{nop}$ , например, при  $B_{nop}=255$  число  $N(B \geq 255)=0$ , а при  $B_{nop}=0$  число  $N(B \geq 0)=N_0$ , где  $N_0$  – полное количество пиксель, определяемое размерами зоны статистической обработки фотоизображения  $w$ .

Такой подход позволяет надеяться при прочих равных условиях на большее значение величины разрешающей способности по сравнению с фотометрическим подходом. Действительно, средняя по зоне  $w$  яркость  $\bar{B}$  ограничена пределами  $0 \leq \bar{B} \leq 255$  (8-разрядная камера, фотометрический подход), в то время как число пиксель с яркостью, превышающей некоторое заданное пороговое значение  $N(B \geq B_{nop})$  (дискретный подход), может изменяться значительно в более широких пределах:  $0 \leq N(B \geq B_{nop}) \leq N_0$ , если  $B_{nop}$  изменяется соответственно от  $B_{nop}=255$  до  $B_{nop}=0$ . Так, если  $B_{nop}$  выбрано равным нулю ( $B_{nop}=0$ ), тогда число пиксель для зоны с  $w=100$  составит  $N(B \geq B_{nop})=10^4$ .

С этой точки зрения рассмотрим экспериментальные результаты, представленные на рис. 3. Кривая 1 указывает на то, что в выбранной зоне  $w$  все пиксели фотоизображения имеют низкое значение яркости (практически,  $B < 5$ ), а количество пиксель с яркостью  $B \geq 5$  составляет лишь  $N_-(B \geq 5)=5$ . В то же время при положительной реакции: 1) максимальное число пиксель имеют яркость 168 ед. яркости; 2) количество пиксель с яркостью на уровне  $B_+=5$  равно нулю; 3) количество пиксель с яркостью  $B_+ \geq 5$  составляет  $N_+(B \geq 5)=10^4$ , так как пиксели с яркостью  $B_+ < 5$  на изображении отсутствуют. Тогда разрешающая способность метода для избранного в качестве примера порогового значения  $B_{nop}=5$  составит  $R_N = N_+(B \geq 5)/N_-(B \geq 5)=2000$ . Заметим, что  $N_-(B \geq 5)$  – количество пиксель в зоне  $w$  при отрицательной реакции агглютинации с яркостью большей 5; и  $N_+(B \geq 5)$  – тот же параметр при положительной реакции.

На рисунке 4 приводится зависимость числа пиксель с яркостью превышающей пороговое значение  $N(B \geq B_{nop})$  от величины  $B_{nop}$ . Из рисунка видно, что при  $B_{nop}=0$  величина  $N_+=N_-=N_0$ . В этом случае, очевидно,  $R=N_+/N_-=1$ . Следовательно выбирать значение  $B_{nop}=0$  не имеет практического смысла в рамках данного подхода. Для отрицательной реакции агглютинации (кривая 1) график зависимости  $N_-(B \geq B_{nop})$  выходит из точки с  $B_{nop}=0$  и  $N_-=N_0$  и монотонно убывает, пересекая ось абсцисс в точке с  $B_{nop}=B_{кр}$  (критическое значение яркости). Точка пересечения  $B_{кр}$  определяет величину предельно допустимого (критического) значения пороговой яркости  $B_{кр}$ , т.е. такого значения избираемой пороговой яркости пиксель  $B_{nop}$ , свыше которой при отрицательной реакции агглютинации количество пиксель  $N_-(B_{nop} \geq B_{кр})=0$  (на рисунке 4  $B_{кр}=6$ , т.е.  $N_-(B_{nop} \geq 6)=0$ ). Другими словами, пиксели с яркостью большей или равной  $B_{кр}$  полностью отсутствуют. Это свидетельствует о том, что нет смысла выбирать значение  $B_{nop}$  большим значения  $B_{кр}$ , так как в этом случае  $N_-(B \geq B_{nop})=0$  для любого значения пороговой яркости свыше критического значения  $B_{nop} \geq B_{кр}$ . Тогда величина разрешения  $R_N(B_{nop}) = N_+(B \geq B_{nop})/N_-(B \geq B_{nop})$  теряет смысл.

В то же время, как видно из графика на рис. 4, значение величины  $N_+(B \geq B_{nop})$  с ростом  $B_{nop}$  достаточно долго остается практически постоянным ( $N_+=N_0$ ) и начинает плавно снижаться при более высоких значения порогового значения яркости ( $B_{nop} > 100$ ). Очевидно, что в данных обстоятельствах наибольшее значение разрешающей способности метода  $R_N$  будет достигнуто в случае выбора значения  $B_{nop} = B_{кр}-1$ , в силу того, что в случае отрицательной реакции агглютинации кривая зависимости  $N_-(B \geq B_{nop})$  с ростом  $B_{nop}$  монотонно убывает, а значение  $N_+(B \geq B_{nop})$  достаточно долго остается практически постоянным.

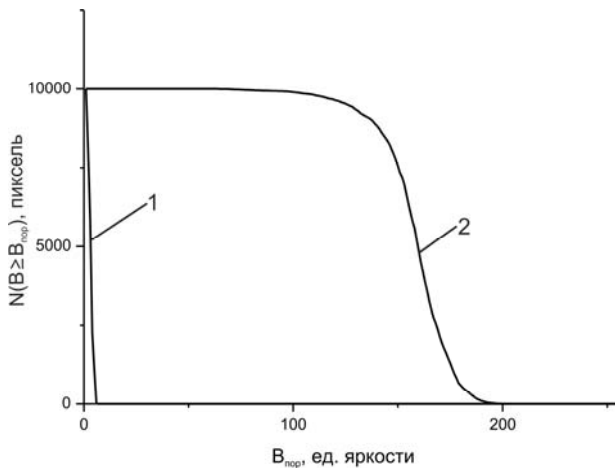


Рис. 4 Зависимость количества пиксель, яркость которых превышает пороговое значение  $N(B \geq B_{nop})$  по области с  $w = 100$  пиксель, от величины порогового значения яркости  $B_{nop}$  для отрицательной (кривая 1) и положительной (кривая 2) реакции агглютинации

Проведенная выше оценка разрешения  $R_N$ , как и рис. 4, относятся к определенной пробе исследуемой крови. Оценка среднего значения разрешающей способности метода типирования крови производилась, по аналогии с предыдущим методом (раздел 3.2.1), путем нахождения усредненных по образцам проб крови количеств пиксель фотоизображения для положительной  $\overline{N_+}$  и отрицательной  $\overline{N_-}$  реакций агглютинации, яркости которых превышают заданное исследователем пороговое значение  $B_{nop}$  ( $0 \leq B_{nop} \leq 255$ ). Разрешение в этом случае находится по формуле  $\overline{R_N} = \overline{N_+} / \overline{N_-}$ . Например, для принятого выше значения  $B_{nop} = 5$  для зоны ширины  $w = 100$  пиксель, величина разрешения  $\overline{R_N} = \overline{N_+} / \overline{N_-}$  оказывается равной 2368 для прямой компоненты перекрестного метода и 1739 для обратной компоненты.

*Расчет суммарной яркости пиксель фотоизображения*

Разрешение метода может быть увеличено дополнительно, если учесть не только количество пиксель, яркость которых превышает некоторое заданное пороговое значение  $B_{nop}$  (раздел 3.2.2.), но и яркость этих пиксель. Действительно, при отрицательной реакции агглютинации (рис. 2а) не только количество пиксель, яркость которых превышает заданное пороговое значение  $B \geq B_{nop}$ , мало, но мала и их яркость и, как результат, мала суммарная яркость таких пиксель  $S_-$ . В то же время для положительной реакции агглютинации (рис. 2б) число пиксель с яркостью  $B \geq B_{nop}$  велико и, кроме того, их яркость значительна. Поэтому для этого случая суммарная яркость всех пиксель  $S_+$  при условии  $B \geq B_{nop}$  превышает величину  $S_-$ . Тогда разрешение акусто-оптического метода типирования крови с дискретной обработкой фотоизображений  $R_S = S_+ / S_-$  может оказаться чрезвычайно высоким. Обозначения:

$$S_+ = \sum_{m=1}^{m_0} B_m = \sum_{i=B_{nop}}^{255} i \cdot N_i$$

- сумма яркостей пиксель, значения которых превышают заданную пороговую

величину  $B_{nop}$  (положительная реакция агглютинации),  $m$  – номер пикселя,  $B_m$  – яркость  $m$ -го пикселя,  $m_0$  – общее количество пиксель с яркостями свыше  $B_{nop}$ ,  $i$  – текущая яркость пикселя,  $N_i$  –

число пиксель фотоизображения с яркостью  $i$ . Для отрицательной реакции:  $S_- = \sum_{n=1}^{n_0} B_n = \sum_{j=B_{nop}}^{255} j \cdot N_j$  -

сумма яркостей пиксель, для которых  $B \geq B_{nop}$ , смысл  $n$ ,  $n_0$  и  $j$  аналогичен  $m$ ,  $m_0$  и  $i$ , но для отрицательной реакции агглютинации.

Применение данного подхода позволит получить еще большее значение разрешающей способности метода. В то время как для второго дискретного подхода (раздел 3.2.2) величина  $N(B \geq B_{nop})$  ограничена размером анализируемой зоны изображения  $w$  ( $0 \leq N(B \geq B_{nop}) \leq N_0$ , где  $N_0$  – число пиксель в анализируемой зоне), то для рассматриваемого подхода, основанного на вычислении суммарной яркости пиксель по анализируемой области, величина  $S(B \geq B_{nop})$  может меняться в пределах от 0 (в том случае, если все пиксели в данной области  $w$  имеют нулевую



яркость) до  $S_{max} = N_0 \times 255$  (если все пиксели в области  $w$  имеют максимальную яркость  $B_{max}=255$  ед. яркости). В случае ширины анализируемой зоны  $w=100$ ,  $S_{max} = 255 \times 10^4$ .

Для иллюстрации предлагаемого подхода к обработке экспериментальных результатов с одной из исследуемых проб крови на рис. 5 приведены зависимости суммарной яркости пиксель изображения от значения  $B_{nop}$  для отрицательной (кривая 1) и положительной (кривая 2) реакций агглютинации.

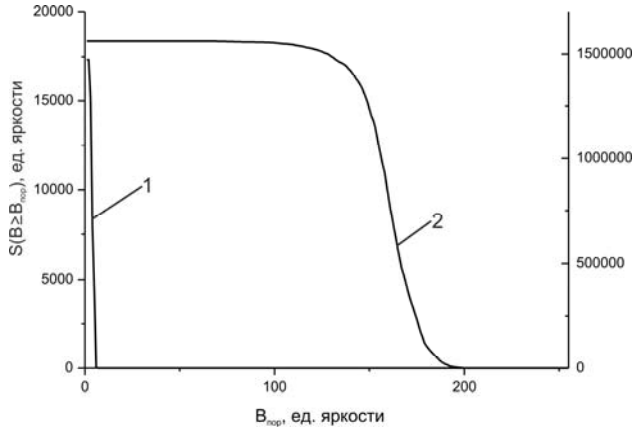


Рис. 5 Зависимость суммарной яркости пиксель, яркость которых превышает пороговое значение  $S(B \geq B_{nop})$  по области с  $w = 100$  пиксель, от величины порогового значения яркости  $B_{nop}$  для отрицательной (кривая 1, левая ось ординат) и положительной (кривая 2, правая ось ординат) реакции агглютинации

Как видно из приведенного рисунка общий вид зависимости суммарной яркости пиксель изображения  $S(B \geq B_{nop})$  имеет значительное сходство с аналогичными графиками  $N(B \geq B_{nop})$  (рис. 4) как в случае положительной, так и отрицательной реакций агглютинации, однако, имеются и существенное отличие. Напомним, что в случае предыдущего подхода (раздел 3.2.2) при значении пороговой яркости  $B_{nop}=0$  величина  $N_+=N_-=N_0$ , тогда  $R_N=N_+/N_-=1$ . В то же время в случае подхода, основанного на вычислении суммарной яркости, величины  $S_+$  и  $S_-$  существенно различаются даже при нулевом значении пороговой яркости, что позволяет получать большое значение разрешения метода и, следовательно, количественно значимый результат типирования крови даже в случае  $B_{nop}=0$ . Величина предельно допустимого (критического) значения пороговой яркости  $B_{кр}$  определяется по аналогии с предыдущим подходом по положению точки пересечения кривой  $S_-(B \geq B_{nop})$  с осью абсцисс (на рисунке 5  $B_{кр}=6$ ). По соображениям, аналогичным приведенным в разделе 3.2.2, нет смысла выбирать значение  $B_{nop}$  большим значения  $B_{кр}$ , так как в этом случае  $S_- = 0$  для любого  $B_{nop} \geq B_{кр}$ . В этом случае величина разрешения  $R_S(B_{nop})=S_+(B \geq B_{nop})/S_-(B \geq B_{nop})$  теряет смысл. Наибольшее значение разрешающей способности метода  $R_S$ , также как и в случае предыдущего подхода, будет достигнуто в случае выбора значения  $B_{nop}=B_{кр}-1$ . Следует отметить, что для фиксированной зоны фотоизображения величина  $B_{кр}$  будет одинаковой для обоих подходов, однако она может меняться в случае выбора другой области для статистического анализа, а также от пробы крови к пробе.

В качестве иллюстрации найдем значение разрешающей способности  $R_S$  по области с  $w=100$  для значения пороговой яркости  $B_{nop}=5$ . В этом случае  $S_+ = 1562041$  и  $S_- = 25$ , тогда  $R_S = S_+/S_- = 62482$ . Столь сильное отличие  $S_+$  от  $S_-$  позволяет надеяться на высокое разрешение метода, и, следовательно, надежное типирование крови.

Оценка среднего значения разрешающей способности метода  $\overline{R_S}$  подобно предыдущим подходам (разделы 3.2.1 и 3.2.2) производилась путем нахождения усредненных по образцам проб крови суммарной яркости пиксель фотоизображения, яркости которых превышают заданное исследователем пороговое значение  $B_{nop}$ :  $\overline{S_+}$  для положительной и  $\overline{S_-}$  для отрицательной реакций агглютинации. Разрешение в этом случае находится по формуле  $\overline{R_S} = \overline{S_+} / \overline{S_-}$ . Например, для принятого выше значения  $B_{nop}=5$  для зоны ширины  $w=100$  пиксель, величина разрешения  $\overline{R_S}$

$= \overline{S_+} / \overline{S_-}$  оказывается равной 65452 для прямой компоненты перекрестного метода и 41469 для обратной компоненты.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Величина разрешающей способности, а также разброса ее значений для всех рассмотренных четырех подходов к обработке фотоизображений при акусто-оптическом типировании крови, в том числе в зависимости от избираемой пороговой яркости  $V_{пор}$  для двух последних подходов обработки фотоизображений (разделы 3.2.2 и 3.2.3 соответственно), представлены в таблице 1. Значения минимально возможного  $R_{min}$ , среднего  $\overline{R}$  и максимально возможного  $R_{max}$  разрешения для всех четырех подходов вычислялись для зоны ширины  $w = 100$ , причем для третьего и четвертого из рассмотренных подходов обработки фотоизображений величины  $V_{пор}$  в расчетах принимались равными от 0 до 5 (в таблице 1 приведены результаты лишь для  $V_{пор}$  равной 4 и 5). Разрешения  $R_{min}$ ,  $\overline{R}$  и  $R_{max}$  вычислялись следующим образом:  $\overline{R_p} = \overline{P_+} / \overline{P_-}$  ( $\overline{R_D} = \overline{D_+} / \overline{D_-}$ ;  $\overline{R_N} = \overline{N_+} / \overline{N_-}$ ;  $\overline{R_S} = \overline{S_+} / \overline{S_-}$ ), где  $\overline{P_+}$  и  $\overline{P_-}$  ( $\overline{D_+}$  и  $\overline{D_-}$ ,  $\overline{N_+}$  и  $\overline{N_-}$ ,  $\overline{S_+}$  и  $\overline{S_-}$ ) – соответствующие средние значения  $P_+$  и  $P_-$  ( $D_+$  и  $D_-$ ,  $N_+$  и  $N_-$ ,  $S_+$  и  $S_-$ ) по всем измеренным образцам крови;  $R_{p,min} = P_{+min} / P_{-max}$  ( $R_{D,min} = D_{+min} / D_{-max}$ ,  $R_{N,min} = N_{+min} / N_{-max}$ ;  $R_{S,min} = S_{+min} / S_{-max}$ ), где ( $D_{+min}$  и  $D_{-max}$ ,  $N_{+min}$  и  $N_{-max}$ ,  $S_{+min}$  и  $S_{-max}$ ) – минимальное значение  $P_+$  ( $D_+$ ,  $N_+$ ,  $S_+$ ) и максимальное значение  $P_-$  ( $D_-$ ,  $N_-$ ,  $S_-$ ) по всем результатам измерений соответственно;  $R_{p,max} = P_{+max} / P_{-min}$  ( $R_{D,max} = D_{+max} / D_{-min}$ ,  $R_{N,max} = N_{+max} / N_{-min}$ ;  $R_{S,max} = S_{+max} / S_{-min}$ ), где ( $D_{+max}$  и  $D_{-min}$ ,  $N_{+max}$  и  $N_{-min}$ ,  $S_{+max}$  и  $S_{-min}$ ) – максимальное значение  $P_+$  ( $D_+$ ,  $N_+$ ,  $S_+$ ) и минимальное значение  $P_-$  ( $D_-$ ,  $N_-$ ,  $S_-$ ) по всем результатам измерений соответственно.

Результаты, представленные в таблице 1, показывают, что любой из подходов предложенного дискретного метода обработки фотоизображений может выступать в качестве альтернативы фотометрическому подходу. Первый дискретный подход приводит к увеличению разрешения в 2-5 раз по сравнению с традиционной фотометрией. Второй подход при  $V_{пор} = 5$  приводит к увеличению разрешающей способности на 1-2 порядка, однако уже при  $V_{пор} = 4$  величина  $R_N$  резко снижается.

Таблица 1.  
Сравнение способов обработки изображения

Способ анализа фотоизображений	Метод типирования крови	$R_{min}$	$\overline{R}$	$R_{max}$
Фотометрический	Прямой	51,6	150,1	319,3
	Обратный	25,0	118,7	262,3
Анализ величины дисперсии	Прямой	117,6	327,9	857,4
	Обратный	93,3	398,7	938,2
Расчет количества пиксель, $V_{пор} = 5$	Прямой	1250,0	2368,4	5000,0
	Обратный	588,0	1739,0	10000,0
$V_{пор} = 4$	Прямой	4,2	11,7	60,2
	Обратный	3,1	9,5	71,4
Расчет суммарной яркости, $V_{пор} = 5$	Прямой	21777,6	65452,5	170340,7
	Обратный	6810,6	41468,7	339854,8
$V_{пор} = 4$	Прямой	90,3	403,8	2553,8
	Обратный	44,4	282,3	3029,0

Наиболее перспективным представляется применение третьего дискретного подхода. Как видно из приведенной таблицы, значение разрешения  $R_S$  возрастает с ростом значения  $V_{пор}$ , причем значимое отличие положительной реакции от отрицательной достигается даже в случае значения пороговой яркости  $V_{пор} = 0$ . Однако, с ростом  $V_{пор}$  возрастает и разброс значений  $R_S$  и, как следствие, уменьшается надежность измерений и повторяемость результатов.

Очевидно, что разрешающая способность акусто-оптического метода типирования крови для фотометрической или дискретной обработки фотоизображений зависит от размера зоны  $w$ , выбранной для статистической обработки экспериментальных результатов. Величина  $w$ , а, следовательно, и  $B_{кр}$  могут меняться в широких пределах в зависимости от выбранного подхода обработки фотоизображений. Например, при  $w = 100$  для всех 28 исследованных образцов крови предельно допустимое значение пороговой яркости  $B_{кр}$  для второго и третьего подходов оказалось равным  $B_{кр}=6$ , как в случае прямой компоненты перекрестного метода, так и обратной. Однако для больших значений  $w$  значение  $B_{кр}$  также увеличивается, например, при  $w=800$  для некоторых проб величина  $B_{кр}$  составила вплоть до 20 ед. яркости.

Как видно из рис. 6а при фотометрической обработке результатов максимальная разрешающая способность метода  $R_p$  достигается при  $w$  в пределах от 0 до 100, причем ее значение в этих пределах остается практически неизменной. Если  $w > 100$ , то разрешающая способность плавно снижается с ростом  $w$ . Это связано с тем, что при достижении соизмеримости исследуемой области  $w$  с размерами светового пятна зондирующего излучения дальнейшее увеличение  $w$  при положительной реакции приводит к попаданию все большего количества «темных» пиксель в зону  $w$ , в то время как количество «ярких» пиксель не изменяется. В результате с ростом  $w$  доля «ярких» пиксель для положительной реакции становится меньше, а их доля при отрицательно реакции чрезвычайно мала. Это приводит к уменьшению значения  $B_{ср+}$ , в то время как значение  $B_{ср-}$  остается практически неизменным и, как следствие, разрешение  $R_B = B_{ср+}/B_{ср-}$  снижается.

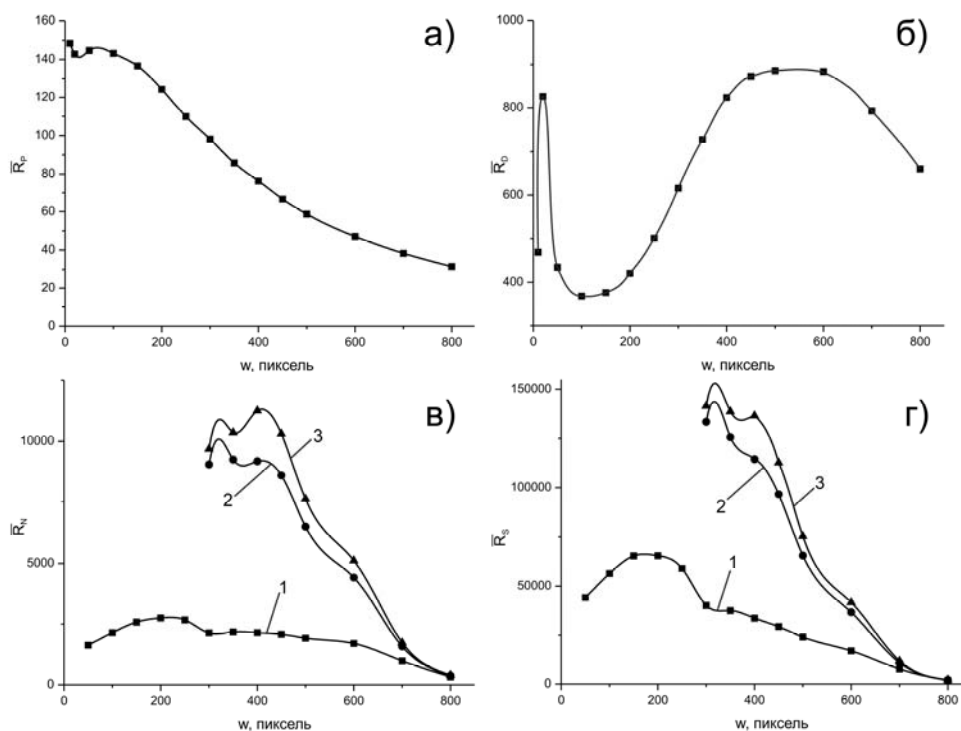


Рис. 6 Зависимость значения разрешения  $\overline{R}$  от ширины области  $w$  для разных методов обработки результатов

а) фотометрический подход; б) анализ величины дисперсии распределения  $N(B)$ ; в, г) соответственно расчет количества пиксель изображения и расчет суммарной яркости пиксель изображения для разных пороговых значений яркости  $B_{пор}$ : 1-  $B_{пор} = 5$ ; 2 -  $B_{пор} = 6$ ; 3 -  $B_{пор} = 7$ ; (разделы 3.1, 3.2.1., 3.2.2. и 3.2.3 соответственно). Результаты получены для усредненных значений расчетных величин по 11 пробам для положительной реакции и 17 пробам для отрицательной реакции

На рис. 6б приводится зависимость разрешающей способности метода  $R_D$  от значения ширины обрабатываемой зоны  $w$  в случае первого дискретного подхода, основанного на анализе

значения дисперсии распределения пиксель по яркости в пределах исследуемой зоны. Как видно из этого рис. 6б значение разрешения  $R_D$  возрастает с ростом  $w$  и достигает максимального значения при  $w=450-650$  пиксель, а затем снова снижается. Поведение графика зависимости разрешающей способности  $R_D$  при малых значениях  $w$  ( $w < 50$ ), как показывают расчеты, сильно зависит от положения зоны  $w$  на фотоизображении. Как видно из рис. 2а, в случае отрицательной реакции агглютинации все пиксели фотоизображения обладают низким значением яркости ( $B < 6$ ), что, в свою очередь, приводит к низкому значению дисперсии, не зависящему от положения выбранной зоны  $w$ . Однако, в случае положительной реакции агглютинации (рис. 2б) значения яркости пиксель фотоизображения сильно варьируется от максимально возможного значения для данной пробы (светлые участки), до достаточно низких значений яркости для присутствующих на фотоизображении крупных темных «пятен», соответствующих эритроцитарным агглютинатам. Это приводит к тому, что для малых значений  $w$  ( $w < 50$ ) значение дисперсии для положительной реакции  $D_+$  может сильно изменяться в зависимости от того, попадает выбранная зона на светлые или темные участки фотоизображения, а также от наличия агглютинатов в пределах исследуемой зоны. Этим объясняется наличие на рис. 6б локального максимума значения разрешающей способности  $R_D$ , при ширине зоны  $w = 20$ .

Как видно из рис. 6в и 6г для всех значений  $B_{nop}$  для обоих подходов наблюдается единая закономерность - с ростом значения  $w$  величина разрешения  $R_N$  и  $R_S$  сначала остается практически постоянной, а затем начинает плавно снижаться. Причины данного явления аналогичны рассмотренному выше фотометрическому подходу. Также видно, что при равных значениях  $B_{nop}$  третий дискретный подход к обработке экспериментальных результатов дает более высокое значение разрешения ( $R_S$ ) по сравнению со вторым ( $R_N$ ). Более того, как показывают расчеты, в тех случаях, когда второй дискретный подход не позволяет надежно отличить положительную реакцию агглютинации от отрицательной ( $B_{nop}=0-4$ ), третий дискретный подход позволяет получить надежный результат.

В целом, на основании выполненных измерений можно сделать вывод о том, что а) оптимальное значение порогового значения яркости  $B_{nop}$  лежит в области 4 – 8 единиц яркости (максимальное значение разрешения достигается в случае  $B_{nop}=B_{кр}-1$ ), б) оптимальное значение величины  $B_{nop}$  зависит от ширины анализируемой зоны. Это связано с тем, что значение критической яркости  $B_{кр}$  увеличивается с ростом ширины зоны  $w$ . Для величины размера зоны  $w$  оптимальными являются значения от 50 до 400 пиксель в зависимости от выбранного подхода обработки фотоизображений.

В таблицах 2.1, 2.2, 3.1 и 3.2 приведены результаты сравнения значений разрешающей способности акусто-оптического метода типирования крови  $R$  для прямого и обратного исследования реакции агглютинации, найденной четырьмя разными способами: фотометрическим  $R_P = P_+/\overline{P_-}$ , и тремя вариантам предложенного дискретного подхода  $R_D = D_+/\overline{D_-}$ ,  $R_N = N_+/\overline{N_-}$ ,  $R_S = S_+/\overline{S_-}$ . Значения  $\overline{P_-}$ ,  $\overline{D_-}$ ,  $\overline{N_-}$  и  $\overline{S_-}$  находились путем усреднения соответствующих значений  $P$ ,  $D$ ,  $N$  и  $S$  вычисленных только для тех образцов, условия проведения эксперимента в которых принципиально соответствовали отрицательным реакциям агглютинации. Размер выбранной зоны принимался равным  $w=100$ , а значение  $B_{nop}$  для третьего и четвертого подходов принималось равным 5. Серым цветом выделены ячейки таблиц, которые принципиально соответствуют условиям для отрицательных реакций агглютинации. Эксперименты со «стандартными эритроцитами» АВ(IV) не выполнялись в связи с отсутствием их производства в центрах крови.

Результаты, представленные в таблицах 2.1, 2.2, 3.1 и 3.2, показывают, что применение предложенного дискретного подхода к обработке фотоизображений позволяет увеличить разрешающую способность акусто-оптического метода типирования крови по сравнению с традиционной фотометрией ( $R_p = P_+/\overline{P_-}$ ):

- в 2-5 раз при использовании анализа дисперсии распределения пиксель фотоизображения по яркости ( $R_D = D_+/\overline{D_-}$ ),



- в 10-40 раз путем расчета количества пиксель с яркостью превышающей заданную пороговую яркость ( $R_N = N_+ / \overline{N_-}$ ),

- в 300-500 раз при нахождении суммарной яркости пиксель с яркостью превышающей заданную пороговую яркость  $R_S = S_+ / \overline{S_-}$ .

Таблица 2.1  
Сравнение разрешающей способности

Группа крови Сыворотка	0(I)		A(II)		B(III)		AB(IV)	
	$R_P$	$R_D$	$R_P$	$R_D$	$R_P$	$R_D$	$R_P$	$R_D$
0(I)	1,1	1,2	176,2	201,7	77,7	173,6	163,9	291,6
A(II)	1,1	1,3	1,3	1,0	204,9	344,1	113,7	430,5
B(III)	1,5	1,5	123,8	563,7	0,7	0,9	190,2	289,9
AB(IV)	1,1	1,1	0,7	0,7	1,0	0,7	0,6	0,7

Таблица 2.2  
Сравнение разрешающей способности

Группа крови Сыворотка	0(I)		A(II)		B(III)		AB(IV)	
	$R_N$	$R_S$	$R_N$	$R_S$	$R_N$	$R_S$	$R_N$	$R_S$
0(I)	0,9	0,9	2368,4	73991,4	2368,4	41262,9	2368,4	70790,1
A(II)	1,4	1,4	1,2	1,9	2368,4	80687,7	2368,4	55278,8
B(III)	1,9	1,9	2368,4	58759,1	0,7	0,7	2368,4	77397,2
AB(IV)	1,8	1,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7

Таблица 3.1  
Сравнение разрешающей способности

Группа крови Ст. эритро.	0(I)		A(II)		B(III)		AB(IV)	
	$R_P$	$R_D$	$R_P$	$R_D$	$R_P$	$R_D$	$R_P$	$R_D$
0(I)	1,0	1,0	0,7	0,8	0,7	0,8	1,1	1,1
A(II)	185,3	719,7	1,7	1,1	43,5	170,0	0,9	0,9
B(III)	64,6	132,2	181,5	572,8	0,7	0,8	1,1	1,4

Таблица 3.2  
Сравнение разрешающей способности

Группа крови Ст. эритро.	0(I)		A(II)		B(III)		AB(IV)	
	$R_N$	$R_S$	$R_N$	$R_S$	$R_N$	$R_S$	$R_N$	$R_S$
0(I)	0,97	0,9	0,2	0,2	0,2	0,2	1,0	1,0
A(II)	1739,1	59105,2	3,0	3,0	1739,1	20135,8	1,6	1,6
B(III)	1739,1	28206,3	1738,4	58427,7	0,2	0,2	1,0	1,0

## Заключение

Предложен и апробирован экспериментально новый дискретный подход к обработке фотоизображений в рамках акусто-оптического метода типирования крови. Такой подход позволяет значительно увеличить разрешающую способность метода (до 500 раз) по сравнению с традиционно используемым фотометрическим подходом. Увеличение разрешающей способности повышает надежность определения групповой принадлежности крови человека. Достигнутые высокие уровни разрешающей способности акусто-оптического метода позволяют не только осуществлять типирование образцов крови, но и определять группу крови в случае ее слабой агглютинации эритроцитов, а также разработать алгоритм оценки силы реакции агглютинации

эритроцитов. Важно заметить, что в реальном приборе для определения группы крови в одном эксперименте возможно сочетание всех рассмотренных в работе подходов к обработке фотоизображений - это может привести к повышению надежности типирования проб крови.

С технической точки зрения предложенный дискретный подход к обработке фотоизображений позволяет в полной мере использовать все преимущества web-камеры в качестве фотодетектора, так как дает возможность анализировать полученное изображение «попиксельно». В целом можно считать разработку дискретного подхода к обработке экспериментальных результатов дальнейшим этапом развития акусто-оптического метода типирования крови человека.

#### Литература

1. В.А. Дубровский, И.В. Забенков, С.О. Торбин // Медицинская техника. 2013. №3. С. 14-17.
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. В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий, И.В. Щербакова и др. // Приборы и техника эксперимента 1999. Т. 42(2). С.111-115.
6. 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).
7. 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)
8. P. Moncharmont, A. Plantier, V. Chirat, et al. // Immunohematology. 2003. Vol. 19(2). P. 54-6.
9. Dennis Goldfinger, et al. (Encino, CA), Portable blood typing apparatus and method United States Patent 4650662, US Patent Issued on March 17, 1987
10. 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
11. Yu. A. Ganilova, V.A. Doubrovski, I. V. Zabenkov // Proc. SPIE. 2011. Vol. 7999. P. 799903
12. В. А. Дубровский, А. А. Долмашкин // Опт. и спектр. 2010. Vol. 109(2). P. 1346-50.
13. А.Н. Алипов, В.З. Ванинский, Л.Б. Денисов и др. Способ определения реакции агглютинации Авторское свидетельство изобретения СССР №1683760, приоритет от 04.06.1987, опубликовано Бюл. №38 от 30.10.1991
14. V.A. Doubrovski, K.N. Dvoretzki // Ultrasound in Medicine & Biology. 2000. Vol. 26(4). P. 655.
15. В.А. Дубровский, К.Н. Дворецкий, А.Э. Балаев // Акустический журнал. 2004. Т. 50(2). С. 184.
16. В.А. Дубровский, М.Ф.Медведева Оптимизация условий прямой и обратной реакций агглютинации эритроцитов, усиленных стоячей ультразвуковой волной, Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013. Саратов: Изд - во «Новый ветер». 2013. стр. 34-42.
17. А.А. Долмашкин, В.А. Дубровский, И.В. Забенков // Квантовая электроника. 2012. Т.42. №5. С.409-417

## ИНВЕРТИРОВАННЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ПИНЦЕТ С НЕПОСРЕДСТВЕННЫМ РУЧНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

Ю.А. Лешко,<sup>1</sup> И.В. Федосов,<sup>1</sup> В.В. Тучин<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

В данной работе представлен оптический пинцет с непосредственным управлением положением оптической ловушки путём быстрого поворота и фиксации лазера в любом положении, подвешенного на карданном подвесе. Предусмотрена оперативная смена лазера и объектива со светофильтром в зависимости от особенностей объекта исследования. Оптическая схема обеспечивает минимальные потери мощности. Возможности конструкции оптического пинцета позволяют проводить эксперименты с живыми объектами.

### Введение

Наибольшее распространение оптический пинцет получил в микробиологических исследованиях, так как он позволяет стерильно работать с живыми клетками в естественной для них среде. Проведены исследования по захвату красных кровяных клеток непосредственно в

кровеносных капиллярах на глубине 60 мкм под кожей уха живой мыши [1]. Авторы отмечают сложности, связанные со спецификой захвата клеток крови в естественном кровотоке (необходимой глубиной погружения ловушки, сферической аберрацией, силой вязкого трения) и способы преодоления этих трудностей. Ранее было проведено большое количество исследований, посвящённых изучению таких свойств эритроцитов, как вязкость, эластичность, агрегационные силы, способность к восстановлению после воздействий и т.д. [2- 6]. Однако эти исследования выполнялись почти исключительно в кюветках, изготовленных из оптического стекла, а в качестве объекта исследования использовался заранее полученный материал [7 - 9]. Главными недостатками подобных исследований являются необходимость перемещения исследуемого материала в неестественную для него среду, а также способы получения материала, оказывающие значительное влияние на биологические процессы, вплоть до их полного прекращения. Поэтому такие исследования не дают возможности вести мониторинг в реальном времени [10].

Существует множество схем управления положением оптической ловушки [6, 11 – 13], но они не предполагают использование оптического пинцета для прижизненных биомедицинских исследований. Мешают потери мощности в элементах громоздких оптических систем, отсутствие обратной связи и сложности оперативного изменения положения градиентной ловушки. Так, при использовании для формирования лазерной ловушки нескольких линз, одна из которых подвижна, из-за большого количества оптики может теряться значительная часть мощности излучения лазера, а отклонение луча происходит достаточно долго по сравнению со скоростью перемещения исследуемых объектов в живом организме (например, скорость красных кровяных клеток в капиллярах около 1-2 мм/с [1]). Из-за длительного перемещения лазера на организм оказывается необратимое тепловое воздействие [14]. По данным многих исследований безопасным для клеток крови является инфракрасное излучение с длиной волны 800-1064 нм и мощностью порядка 20 мВт [9, 14-17]. Более оперативна схема с программируемым или дистанционным управлением положения ловушки при помощи гальванометрических зеркал [11, 12].

Для биологического эксперимента нужна простая и надёжная система, не требующая сложных приспособлений, потому что в прижизненном исследовании имеется множество других факторов, усложняющих работу. Наша задача состоит в том, чтобы применить оптический пинцет для исследования живых клеток непосредственно в организме животного. Для этого нужна установка, оптическая система, которой позволяла бы оперативно управлять лазерным пучком, в которой были бы минимизированы потери излучения лазера и сферическая аберрация объектива, и которая также давала возможность широкого применения в различных направлениях биомедицинских исследований. Из описанных в литературе способов управления положением ловушки наиболее отвечающим требованиям нашего исследования представляется управление ловушкой с помощью окулярной системы микроскопа [18], а наиболее подходящей основой для постройки такого пинцета – инвертированный микроскоп, выдерживающий большие нагрузки и механические воздействия.

## Материалы и методы

Для создания оптического пинцета, пригодного для решения поставленной задачи, и удовлетворяющего начальным условиям был выбран и модифицирован стандартный металлографический инвертированный микроскоп МИМ-7 Рис.(1). Конструкция инвертированного микроскопа позволяет создать универсальную установку для работы как с традиционными препаратами, размещёнными на предметном стекле или в чашке Петри, так и для специфических объектов исследования, таких как, например, клетки живого животного, находящегося в термостате. Кроме того, конструктивные особенности данного микроскопа и элементы его оптической схемы позволили добиться минимальных потерь мощности на пути лазерного пучка, а также позволили создать простую и удобную систему управления оптической ловушкой.

Штатный конденсор микроскопа был демонтирован. На его место был установлен лазер в карданном подвесе. В оптическую схему стандартного осветителя был добавлен окуляр, установленный перед плоскостью изображения  $O_p''''$ . С помощью окуляра излучение лазера фокусируется в плоскости  $O_p''''$ , оптически сопряженной с предметной плоскостью  $O_P$  микроскопа (рис.2). Линейное перемещение оптической ловушки в предметной плоскости осуществляется качанием лазерного пучка вокруг центра входного зрачка окуляра в двух плоскостях при помощи карданного подвеса лазерного модуля. Для освещения объекта исследования был изготовлен юстируемый осветитель на основе мощного светодиода и конденсора, позволяющий легко осуществлять точную юстировку и обеспечивать полное заполнение светом зрачка оптической системы микроскопа при работе с любым объективом. Осветитель установлен непосредственно на предметном столике, с возможностью регулировки его положения по трём осям.

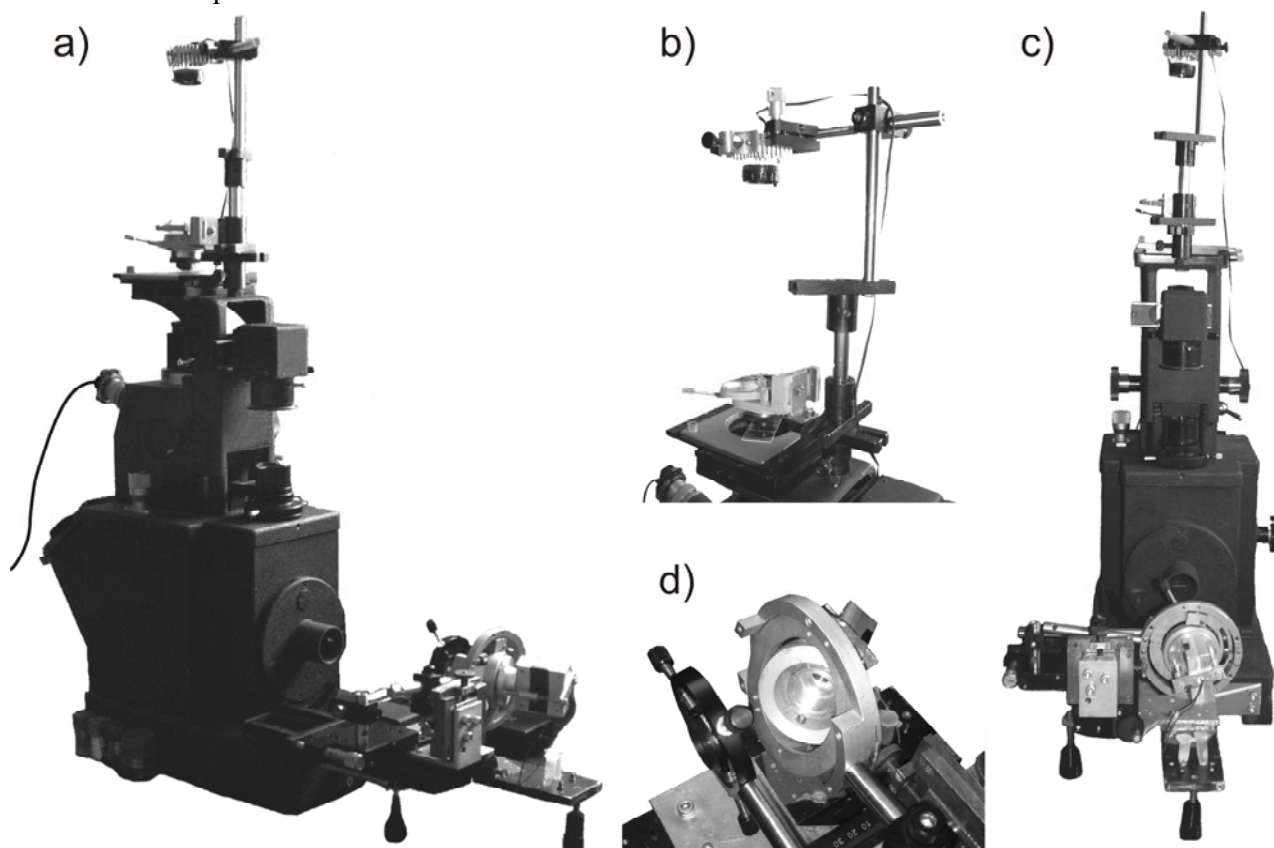


Рис. 1 а) и с) общий вид установки; б) осветитель; д) лазер, закреплённый в карданном подвесе

Для визуализации изображения, а также для исключения поражения зрения наблюдателя, использована цифровая камера, установленная на место штатного окуляра микроскопа. Для этого был изготовлен соответствующий переходник, предусматривающий возможность быстрой установки и смены стандартных светофильтров различных типов. Использование светофильтров обеспечивает снижение мощности лазерного излучения, попадающего в камеру, до безопасных для её матрицы значений. А возможность быстрой замены светофильтров позволяет оперативно адаптировать установку при смене лазера, объектов исследования или при юстировке.

В выбранной схеме ввода лазера с окуляром, установленным в плоскости изображения предмета, управление лазерным пучком осуществляется путём перемещения лазера относительно любой из трёх взаимно перпендикулярных осей в зрачке окуляра. Для этого окуляр и лазер были установлены на общую продольную подвижку, обеспечивающую фокусировку лазера. Окуляр отъюстирован и жёстко закреплён. Однако для точного расположения оси вращения лазера в зрачке, окуляр имеет возможность перемещаться относительно общей подвижки. Сам лазер

установлен на двумерном устройстве, которое обеспечивает его линейное перемещение относительно оптической оси системы. Такая конструкция позволяет постоянно контролировать соосность лазера и окуляра.

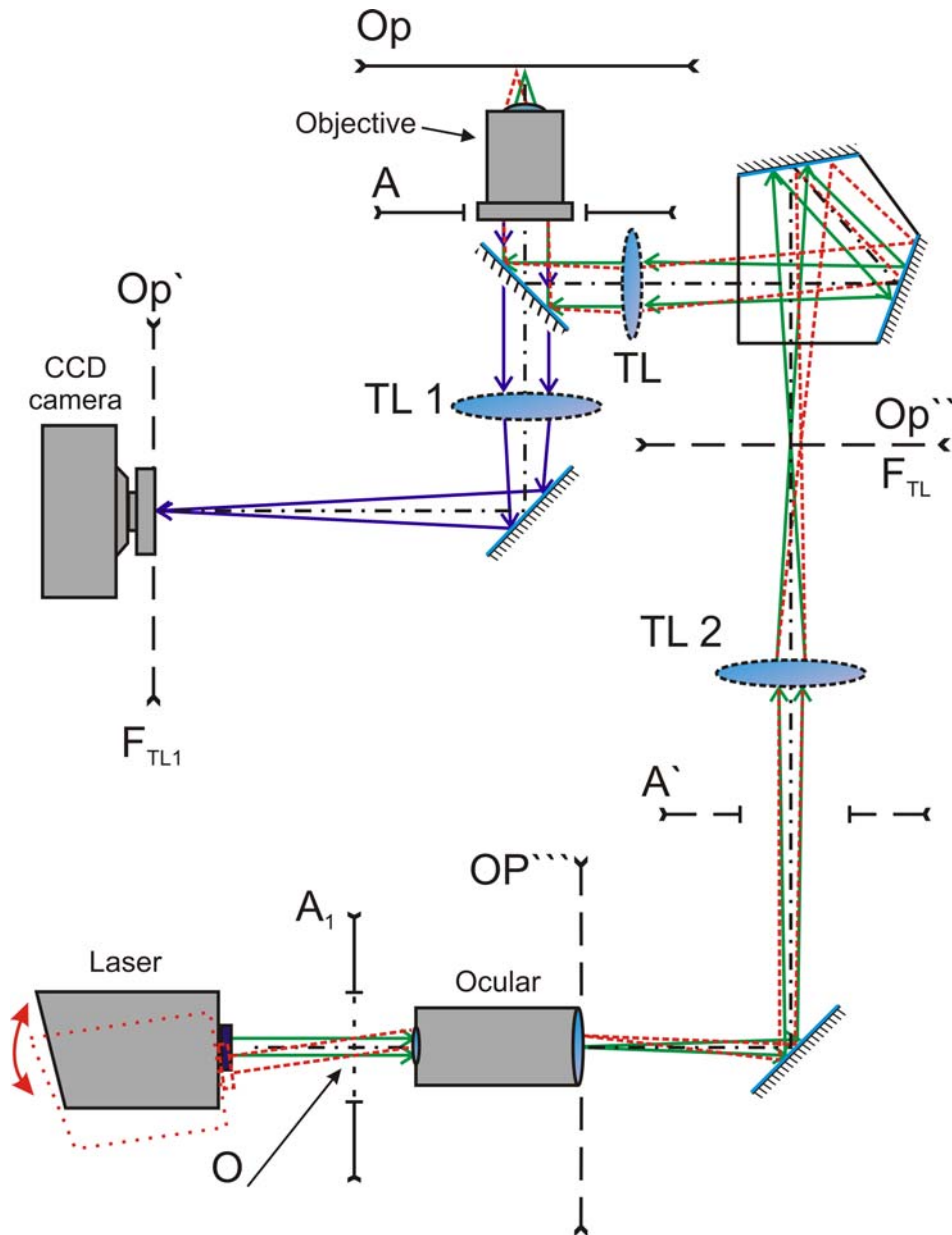


Рис. 2. Оптическая схема

$Op$  – плоскость предмета, находящегося на предметном столике микроскопа;  $Op'$ ,  $Op''$ ,  $Op'''$  – плоскости, оптически сопряжённые с плоскостью предмета  $Op$ ;  $A$  – апертура зрачка объектива;  $A'$  – апертурная диафрагма;  $A_1$  – плоскость зрачка окуляра;  $TL$  – тубусная линза, находящаяся в оптическом тракте визуализации изображения;  $TL 1$  – тубусная линза в тракте ввода лазера в микроскоп;  $TL 2$  – штатная конденсорная линза микроскопа, используемая в данной схеме для формирования изображения предмета в плоскости  $Op'''$ ;  $F_{TL}$  – фокальная плоскость линзы  $TL$ ;  $F_{TL 1}$  – фокальная плоскость линзы  $TL 1$ ; стрелка  $O$  указывает на точку пересечения осей вращения карданного подвеса лазера, которая соответствует центру входного зрачка окуляра на плоскости  $A_1$

При использовании стандартных элементов оптической системы микроскопа, потери мощности лазерного излучения на пути к объективу оказались недопустимо высокими. Свести их до минимума удалось путём удаления штатного кольцевого зеркала, позволявшего использовать микроскоп в тёмном поле, а также замены стандартной полупрозрачной делительной пластины на полупрозрачное металлическое зеркало с коэффициентом отражения 70%. Юстировалось



установленное зеркало на специально сконструированном для этого стенде. В конечном варианте оптического пинцета были использованы 30х водоиммерсионный объектив, со значением числовой апертуры 0.9, 7х окуляр и твердотельный лазер с диодной накачкой и преобразованием гармоники, с длиной волны 532 нм, мощностью 65 мВт.

Окончательная юстировка и испытание оптического пинцета проводились на латексных микросферах, которые можно рассматривать как модели реальных объектов исследования. Диаметр латексных микросфер составляет порядка 1.5 мкм, они изготовлены из прозрачного полистирола, плотность которого лишь немного больше плотности воды, поэтому они находятся в дистиллированной воде во взвешенном состоянии. Частицы несут одноимённые заряды, поэтому между ними действуют кулоновские силы отталкивания, и они не слипаются. Латексные частицы практически не поглощают свет в видимой и ближней инфракрасной части спектра, вследствие чего они мало нагреваются лазерным излучением; показатель преломления латекса равен 1,5, то есть больше показателя преломления воды, равного 1,33, так что микросферы хорошо рассеивают свет и могут наблюдаться в микроскоп как в проходящем, так и в отражённом свете. Такие благоприятные для эксперимента свойства латексных микросфер позволяют оценить работу установки как таковой, исключая сложности, которые могут быть связаны со свойствами живых объектов исследования. Суспензия, содержащая микросферы, помещалась в кювету, изготовленную из двух покровных стёкол.

## Результаты

Как показали измерения мощности, в результате применения окулярной схемы пинцета и доработок стандартной оптики микроскопа, на выходе из объектива удалось получить 25% от исходной мощности излучения, что достаточно высоко для оптических пинцетов подобного типа.

Установка лазера на карданный подвес позволила обеспечить высокую точность и оперативность манипуляций. Движение ловушки по полю зрения камеры осуществляется в ручную исследователем, что позволяет работать с ней как с механическим инструментом, непосредственно направляя лазерный пучок в необходимую для захвата частицы точку в поле зрения камеры. Наклон лазера вручную позволяет получить высокую точность перемещения. Например, наклон лазерного модуля на 3° соответствует перемещению ловушки на 10 мкм. Для перемещения ловушки на 15 мкм лазер следует наклонить на угол величиной 4.6°. Увеличение оптической системы ввода лазерного пучка можно сделать больше и таким образом повысить чувствительность устройства.

В результате, получившийся оптический пинцет вполне пригоден для прижизненного исследования живого организма. Высокая унификация таких элементов как камера, окуляр, а также возможность несложной замены лазера на любой другой позволяют легко адаптировать установку для проведения экспериментов в различных условиях, требующих различных режимов работы пинцета. Использование базы инвертированного металлографического микроскопа позволяет осуществить сложные в техническом плане исследования, требующие высокой механической надёжности установки и невозможные для проведения на прямом микроскопе. Главным достоинством получившегося пинцета является непосредственный ручной контроль положения пучка лазера в поле зрения камеры, что позволяет оперативно осуществлять захват объектов, движущихся по сложной траектории с большой скоростью, и максимально снизить воздействие лазера на исследуемый материал во время координирования ловушки.

## Заключение

Ввод лазера через окуляр микроскопа открывает широкие возможности для создания простых и удобных в работе оптических пинцетов, а ручное управление лазером позволяет быстро, легко и точно контролировать положение ловушки в поле зрения микроскопа, что играет очень важную роль во время работы с живыми объектами. Кроме того, привязка лазера к зрачку окуляра даёт возможность создания универсального заранее отъюстированного модуля,

состоящего из окуляра и сопряжённого с ним лазера, установка которого на место штатного окуляра превращает любой стандартный микроскоп в полноценный оптический пинцет пригодный для проведения различных исследований, в том числе проводимых на живом организме.

Сконструированный нами оптический пинцет открывает широкие возможности в области биомедицинских экспериментов с живыми организмами без серьёзного нарушения процессов их жизнедеятельности. Перед нами стоит задача провести ряд исследований с помощью описанного выше оптического пинцета, которые невозможно было осуществить вследствие недостатков используемых ранее установок. Кроме того, планируется создание оптического пинцета в виде сменного модуля на базе окуляра и лазера, подходящего к любым микроскопам с целью расширения границ применения оптического пинцета в работе с биологическим материалом для минимизации механического воздействия на препарат.

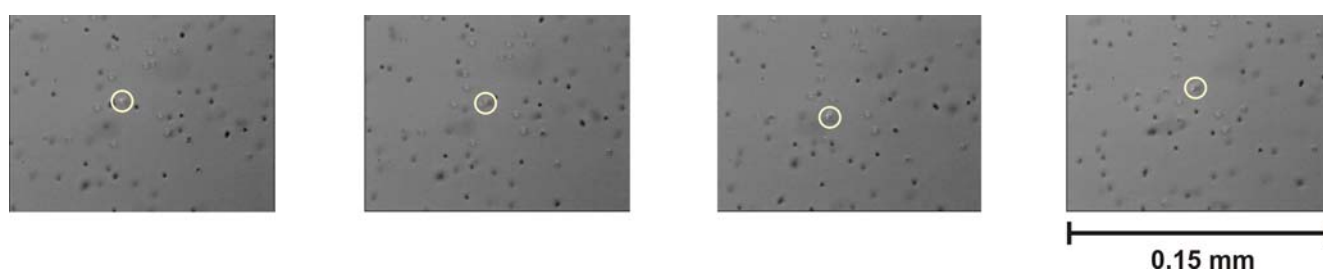


Рис. 3 Демонстрация захвата и перемещения объекта оптическим пинцетом с ручным управлением. На серии последовательных изображений красным кружочком выделена управляемая латексная частица

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научно-исследовательской деятельности №2014/203 НИР №1490 «Разработка оптических методов и средств контроля структуры и динамики биологических сред», а также при поддержке Минобрнауки РФ, НИР 3.1340.2014/К конкурсной части госзадания и гранта Президента РФ ВШШ-703.2014.2

#### Литература

1. Min – Cheng Zhong, Lei Gong, Jin-Hua Zhou, et al. // *Optical Letters*. 2013. Vol. 38. № 23/December 1.
2. P.J. Brjnkhorst, G.Y. Streekstra, Y. Grimbergen, et al. // *Biophys. J.* 1995. Vol.69. №5. P.1666 -1673.
3. E.K. Lyubin, M.D. Khokhlova, M.N. Skryabina, et al. // *J. Biomed. Opt.* 2012. Vol.17. №.10. P.101510.
4. M.D.Khokhlova, E.V. Lyubin, A.G. Zhdanov, et al. // *J. Biomed. Opt.* 2012. Vol. 17. №2. P.02501.
5. A. Fontes, H.P. Fernandes, A.A. de Thomaz, et al. // *J. Biomed. Opt.* 2008. Vol. 13. №1. P.014001.
6. А.В. Коробцов, С.П. Котова, Н.Н. Лосевский и др. // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2009. Т.11. №3. С. 76-81.
7. S. Henon, G. Lenormand, A. Richtert, et al. // *Biophys. J.* 1999. Vol. 76. № 2. P. 1145 – 1151.
8. G. Lenormand, S. Henon, A. Richert, et al.// *Biophys. J.* 2001. Vol. 81. № 1. P. 43 -56.
9. J.P. Mills, L. Qie, M. Dao, et al. // *Molecular and Cellidar Biomechanics*. 2004. Vol.1. № 3. P. 169 – 180.
10. V.V. Tuchin // *Rivista del Nuovo Cimento*. 2014. Vol.37. №7. P. 375-416.
11. Peifeng Jing, Jingda Wu, and Lih Y. Lin. *Patterned Optical Trapping with Two Dimensional Photonic Crystals/ACS Photonics (Pubs. Acs. Org /journal/ apch d5/*
12. Yuquan Zhang, Xiaojing Wu, Changjun Min, et al. // *BioMed Research International*. 2014 Article I 279408.
13. Xiaojung Wu, Yuquan Zhang, Changjum Min, et al. // *Laser Phys. Lett.* 2013. Vol. 10.P.5.
14. M. Zhou, H. Yang, J. Di, E. Zhao // *Chinese Opt. Lett.* 2008. Vol.6. № 12.P. 919 – 921.
15. M.D. Wang, H. Yin, R. Landik, et al. // *Biophys. J.* 1997. Vol.72. № 3. P. 1335-1346.
16. G. Lenormand, S. Henon, A. Richtert, et al. // *Biophys. J.* 2001. Vol.81. № 1. P.43-56.
17. E.Y.G. Peterman, F. Cettes, C. F. Schmidt // *Biophys. Y.* 2003. Vol. 84. № 2 Pt 1. P. 1308 -16.
18. R.S. Afzal and E.B. Treacy // *Rev. Sci. Instrum.* 1992. Vol. 63(4). P.2157-2163.

## ОПТИЧЕСКОЕ ПРОСВЕТЛЕНИЕ ТКАНЕЙ КОЖИ *EX VIVO* ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*В.Д. Генин, Д.К. Тучина, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин*  
*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*

В работе экспериментально исследовано изменение оптических и структурных (веса, толщины и площади) параметров кожи под действием полиэтиленгликоля. В качестве объектов исследования использовались *ex vivo* образцы кожи белых лабораторных крыс. В качестве просветляющих агентов использовались растворы полиэтиленгликоля с молекулярной массой 300 и 400 дальтон. Измерение коллимированного пропускания было выполнено в диапазоне длин волн 400-1000 нм. Результатом воздействия агентов является увеличение коэффициента коллимированного пропускания, а также уменьшение веса, толщины и площади образцов кожи. Анализ кинетики изменения измеренных параметров позволил оценить коэффициент диффузии агентов в коже:  $(4.13 \pm 2.93) \times 10^{-7}$  и  $(3.88 \pm 3.25) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с соответственно для ПЭГ-300 и ПЭГ-400. Полученные результаты могут быть использованы для развития существующих и разработки новых методов неинвазивной диагностики и терапии подкожных заболеваний.

### Введение

Относительно низкая себестоимость оптических методов диагностики и лечения различных заболеваний, а также их безопасность для здоровья пациентов привели к тому, что эти методы сегодня активно используются в медицине [1-3]. В тоже время одной из основных задач современной лазерной медицины остается доставка зондирующего излучения сквозь поверхность биотканей на необходимую глубину. Сложность решения данной задачи связана с тем, что пространственное разрешение и глубина зондирования излучением в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах сильно ограничены рассеивающей способностью биотканей [4]. Одним из способов решения данной проблемы может быть снижение светорассеяния за счет замещения внутритканевой жидкости иммерсионным агентом, т.е. использование так называемой техники «оптического просветления биотканей» [5-7].

Как известно, главной причиной рассеяния оптического излучения в биотканях является различие показателей преломления структурных компонентов биотканей и внутритканевой среды или внутриклеточных органелл и клеточной цитоплазмы [4]. Метод оптического просветления биотканей заключается в выравнивании показателей преломления путем замещения внутритканевой жидкости просветляющим агентом (ПА) - биосовместимым иммерсионным веществом [4-7]. В настоящее время снижение светорассеяния биотканей под влиянием ПА связано с тремя процессами: осмотической дегидратацией биоткани, заменой агентом внутритканевой жидкости и структурной модификацией или диссоциацией коллагена биоткани [8-11].

Два первых процесса обычно проявляются одновременно. Степень вклада каждого из них в эффект просветления определяется типом ПА и свойствами биоткани. Влияние третьего процесса становится заметным только при длительном воздействии ПА на биоткань [8-11].

Благодаря своей эффективности, доступности и биосовместимости, полиэтиленгликоль может быть успешно применен в качестве ПА [12-17]. Полиэтиленгликоль (сокращенно - ПЭГ, химическая формула:  $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ ) - полимер этиленгликоля ( $C_2H_6O_2$ ), принадлежащего к классу двухатомных спиртов. В зависимости от молекулярного веса полиэтиленгликоль может быть вязкой жидкостью, гелеобразным или твердым веществом. Как ПЭГ-300, так и ПЭГ-400 - это прозрачные вязкие бесцветные жидкости с молекулярным весом 300 и 400 соответственно, обладающие сильными гигроскопическими свойствами, ослабевающими с увеличением молекулярного веса [18, 19]. Полиэтиленгликоль активно применяется в медицине и косметологии как основа для мазей, зарегистрирован в качестве пищевой добавки E1521, используется как растворитель, экстрагент, консервант, а также сильный осмотик [18].

Знание коэффициентов диффузии и процессов, протекающих при взаимодействии ПА с биотканями, необходимо для разработки новых и оптимизации уже существующих методов оптического просветления биотканей. Однако, несмотря на достаточно широкое применение ПЭГ

как в косметологии, так и в качестве просветляющего агента, анализ доступной нам литературы показывает, что диффузия ПЭГ-300 и ПЭГ-400 в тканях кожи исследована недостаточно [14, 20-24].

Целью работы является исследование временной зависимости изменения оптических, весовых и геометрических параметров кожи крысы *ex vivo* при воздействии на нее полиэтиленгликоля, и измерение коэффициента диффузии ПЭГ-300 и ПЭГ-400 в коже.

### Материалы и методы

Для исследования кинетики изменения каждого из параметров в качестве экспериментальных объектов использовалось по 10 образцов кожи белых лабораторных крыс *ex vivo*. Предварительно с поверхности тела крыс с помощью крема-депилятора «Veet» (Reckitt Benckiser, Франция) тщательно удалялся шерстяной покров. При помощи хирургических ножниц вырезались участки кожи размером приблизительно  $10 \times 15$  мм<sup>2</sup>. Подкожный жировой слой, являющийся препятствием для проникновения гидрофильных веществ в дерму, тщательным образом удалялся. Толщина образцов измерялась микрометром с точностью  $\pm 5$  мкм: каждый образец помещался между предметными стеклами, после чего толщина измерялась в пяти точках; результаты усреднялись.

В связи с тем, что образцы кожи имели не совсем правильную форму, для точного определения площади 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.

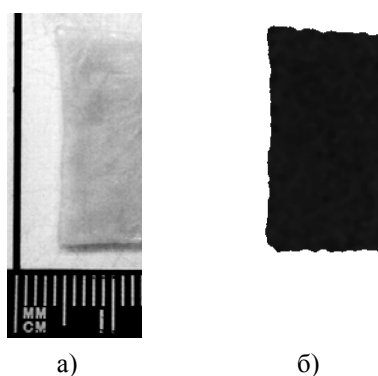


Рис. 1 Изображение образца биоткани на тест-объекте (а) и результат цифровой обработки изображения (б)

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 5-10 мин после помещения их в чашку Петри, заполненную ПА, в течение 1.5-3 часов. Для этого образцы вынимались из чашки Петри, излишки агента аккуратно удалялись с поверхности фильтровальной бумагой, после чего происходило измерение одного из параметров.

В качестве ПА использовались полиэтиленгликоль-300 (ПЭГ-300, молекулярный вес 300 дальтон) (Sigma-Aldrich, Германия) и полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ-400, молекулярный вес 400 дальтон) (Sigma-Aldrich, Бельгия). Показатели преломления агентов, измеренные с помощью рефрактометра Аббе на длине волны 589 нм, составили 1.465 и 1.458 соответственно.

Для измерения коллимированного пропускания использовалась установка, состоящая из источника излучения – галогенной лампы HL-2000 (Ocean Optics, США), 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  $38 \times 17 \text{ мм}^2$  с отверстием  $8 \times 8 \text{ мм}^2$  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).

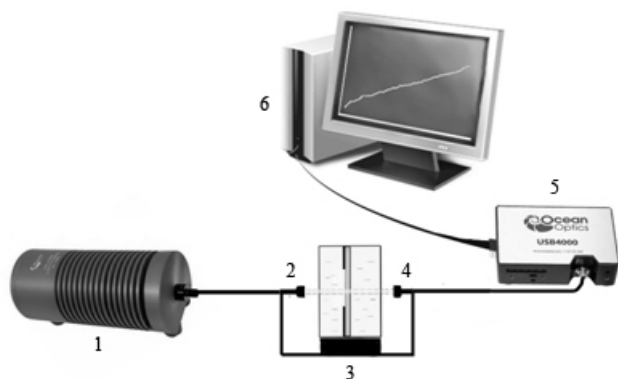


Рис. 2 Схема экспериментальной установки для измерения коллимированного пропускания образца кожи. 1 - источник света HL-2000; 2, 4 - оптическое волокно с коллиматором; 3 - кювета с зафиксированным в держателе образцом; 5 - спектрометр USB-4000-Vis-NIR; 6 - персональный компьютер

Кинетика изменения коллимированного пропускания регистрировалась путем последовательной записи спектров коллимированного пропускания в диапазоне 500-900 нм каждые 5-10 минут в течение 1.5-3 часов. Перед началом измерений регистрировался сигнал сравнения от кюветы, заполненной ПА, с держателем без образца кожи. Все измерения проводились при комнатной температуре ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ).

При исследовании взаимодействия ПЭГ-300 и ПЭГ-400 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 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 ПЭГ в кювете, г/мл;  $l$  – 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:

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

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:

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

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

Спектральная зависимость показателя преломления внутритканевой жидкости кожи имеет вид [24]:

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

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 [25]:

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

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:

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

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:

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

где  $\mu_a$  – коэффициент поглощения образца кожи. При проведении расчетов предполагается, что коэффициент поглощения не изменяется. Поскольку, вследствие 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 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:

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

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  $t$ .

Для анализа кинетики изменения, вследствие дегидратации, веса, площади и толщины использовалось выражение:

$$\frac{A(t=0) - A(t)}{A(t=0)} = B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + y_0, \quad (14)$$

где  $A$  соответствует измеряемой величине (вес, толщина, площадь),  $\tau$  характеризует скорость процесса дегидратации. Параметры  $B$ , и  $\tau$  определялись методом наименьших квадратов.

### Результаты и обсуждение

В результате проведенных экспериментов была измерена кинетика изменения коллимированного пропускания кожи, под действием ПЭГ-300 и ПЭГ-400, в диапазоне 500-900 нм, а также кинетика изменения веса, толщины и площади каждого из образцов.

На рисунках 3 и 4 представлены типичные спектры и кинетика изменения коллимированного пропускания образца кожи в течение 120 минут. На рисунках 5 и 6 показаны типичные зависимости соответственно веса, площади и толщины исследуемых образцов.

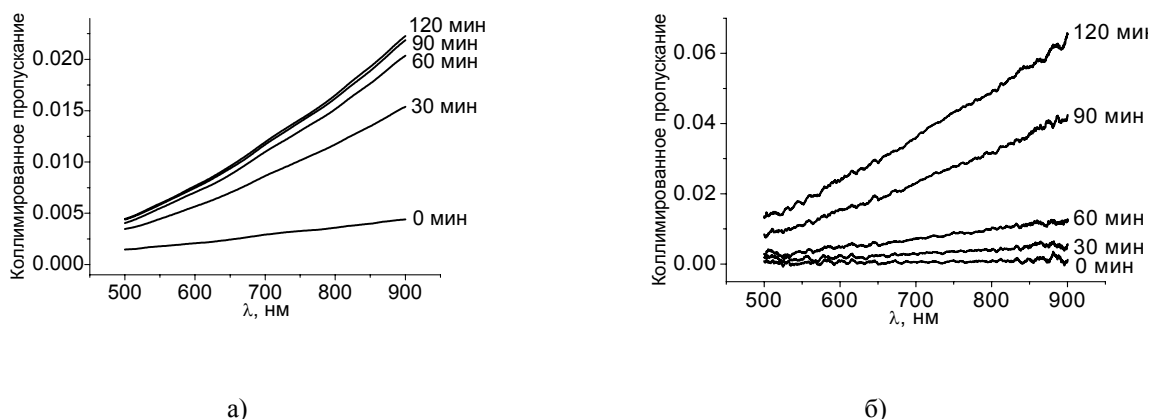


Рис. 3 Спектры коллимированного пропускания образцов кожи крысы *ex vivo*, измеренные в различные моменты времени после их помещения в ПЭГ-300 (а) и в ПЭГ-400 (б)

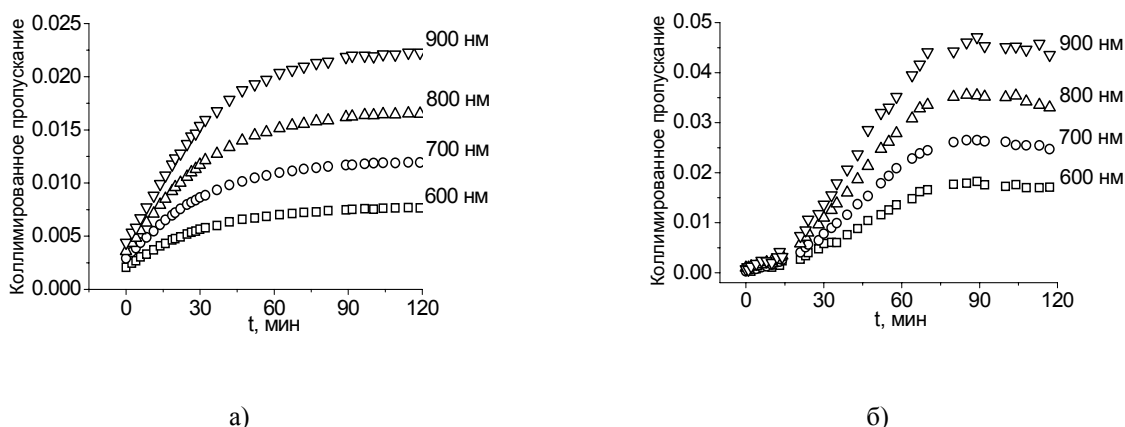
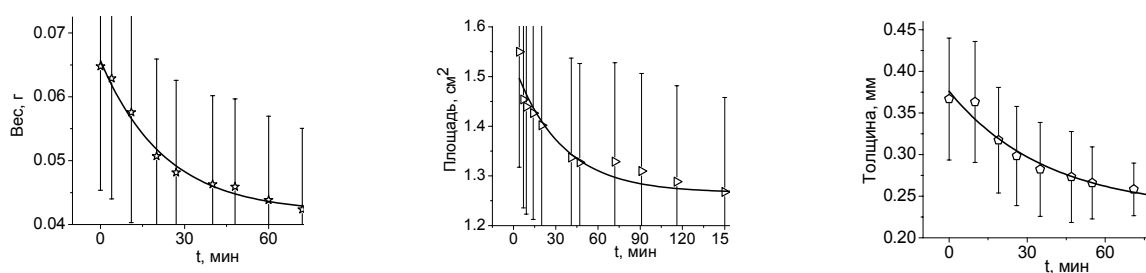


Рис. 4 Типичная кинетика изменения коэффициента коллимированного пропускания кожи крысы *ex vivo* под действием ПЭГ-300 (а) и ПЭГ-400 (б), измеренная на нескольких длинах волн

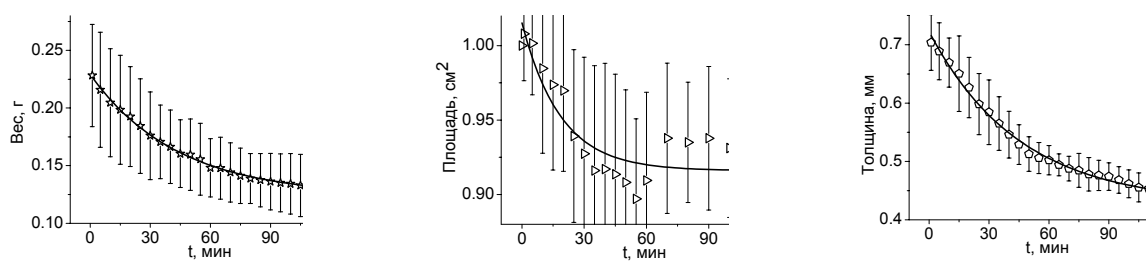
Из рисунков 3 и 4 видно, что в начальный момент времени кожа представляет собой практически непрозрачную среду для видимого и ближнего ИК излучений. По мере проникновения ПА во внутритканевую жидкость наблюдается уменьшение рассеяния и, соответственно, увеличение коллимированного пропускания. Видно, что оптическое просветление

образцов кожи происходит во всем видимом диапазоне длин волн с преобладанием в красной области спектра. Большая скорость диффузии ПЭГ-300 в сравнении со скоростью диффузии ПЭГ-400 связано с тем, что молекулы ПЭГ-300 легче по молекулярному весу и меньше по объему молекул ПЭГ-400, что обеспечивает им более быстрое проникновение сквозь коллагеновые волокна кожи.

На рисунке 4 хорошо видно, что в течение первых 80-90 минут наблюдается рост коллимированного пропускания. При этом можно предположить, что диффузия ПА 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. 5-6).



а) б) в)  
Рис. 5 Кинетика изменения веса (а), площади (б) и толщины (в) кожи под действием ПЭГ-300



а) б) в)  
Рис. 6 Кинетика изменения веса (а), площади (б) и толщины (в) кожи под действием ПЭГ-400

Однако далее, начиная приблизительно с 90-ой минуты от начала просветления кожи, в случае с ПЭГ-400 происходит незначительное снижение величины коллимированного пропускания, что можно объяснить результатом взаимодействия обновленной внутритканевой жидкости, в состав которой входит ПЭГ-400 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(б)).

Незначительное увеличение площади (см. рис. 5б и 6б) образцов кожи, наблюдаемое вслед за ее достаточно резким снижением в течении первых 60 минут связано с возможностью связывания просветляющим агентом воды внутритканевого матрикса. По-видимому, на первом этапе взаимодействия наблюдается осмотическая дегидратация кожной ткани, однако после завершения диффузии ПЭГ в межтканевое вещество происходит связывание им молекул воды и соответствующее увеличение объема образцов кожи.

Из рисунков 5-6 следует, что вес образцов за время эксперимента уменьшился в среднем на 35% и 40%, площадь – на 20% и 10%, толщина – на 35% и 35% под действием соответственно ПЭГ-300 и ПЭГ-400.

Результаты анализа кинетики дегидратации с использованием уравнения (14) представлены в таблицах 1 и 2. Из таблиц хорошо видно, что значения максимальной степени дегидратации, полученные из измерений веса и толщины образцов, практически совпадают, в то время как данный параметр, полученный из измерений площади образцов, имеет существенно меньшее значение, что свидетельствует о том, что изменение структуры биотканей под действием ПЭГ существенно различается в продольном и поперечном сечениях образца. Аналогичные различия наблюдаются и в скорости дегидратации. Данные различия связаны со структурой тканей кожи, в которой коллагеновые и эластиновые волокна, составляющие ее каркас, расположены примерно параллельно поверхности. Очевидно, что уменьшение длины волокон будет существенно менее выражено по сравнению с уменьшением внутритканевого пространства между ними вследствие осмотической дегидратации ткани.

Таблица 1.  
Параметры дегидратации кожи под действием ПЭГ-300

Параметр	Измеряемая величина		
	В ес	Площ адь	Толщ ина
Максимальная степень дегидратации ( $B$ )	0 .37	0.18	0.39
Постоянная скорости дегидратации ( $\tau$ ), мин	2 2.83	28.57	37.35
Остаточная величина после дегидратации ( $y_0$ )	0 .65	0.82	0.64

Таблица 2.  
Параметры дегидратации кожи под действием ПЭГ-400

Параметр	Измеряемая величина		
	В ес	Площ адь	Толщ ина
Максимальная степень дегидратации ( $B$ )	0 .46	0.10	0.42
Постоянная скорости дегидратации ( $\tau$ ), мин	4 3.48	18.68	45.16
Остаточная величина после дегидратации ( $y_0$ )	0 .54	0.92	0.61

Оценка коэффициента диффузии ПЭГ 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 коэффициентов диффузии ПЭГ-300 и ПЭГ-400 составили  $(4.13 \pm 2.93) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с и  $(3.88 \pm 3.25) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с соответственно.

### Заключение

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

Измеренные значения коэффициентов диффузии ПЭГ-300 и ПЭГ-400 в коже крысы *ex vivo* составили  $(4.13 \pm 2.93) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с и  $(3.88 \pm 3.25) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-02-91176-ГФЕН\_а.



## Литература

1. Д.А. Зимняков, В.В.Тучин // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 10. С. 849-867.
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 / Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
4. В.В. Тучин. Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике / Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2012.
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. // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. № 2. С. 1312-1319.
12. J. Wang, N. Ma, R. Shi, et al. // IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics. 2014. Vol. 20(2). P. 7101007.
13. Y. Liu, X. Yang, D. Zhu, et al. // Optics Letters. 2013. Vol. 38(20). P. 4236-4239.
14. Z. Mao, D. Zhu, Y. Hu, et al. // J. Biomed. Opt. 2008. Vol. 13(2). P. 021104.
15. Y. Ding, J. Wang, Z. Fan, et al. // Biomedical Optics Express. 2013. Vol. 4(11). P. 2518-2526.
16. H. Zhong, Z. Guo, H. Wei, et al. // Photochemistry and Photobiology. 2010. Vol. 86. P. 732-737.
17. E.A. Genina, A.N. Bashkatov, E.A. Kolesnikova, et al. // J. Biomed. Opt. 2014. Vol. 19. № 2. P.021109.
18. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Полиэтиленгликоль> (21.11.2014, 14:45 Мск.)
19. R.C. Rowe, P.J. Sheskey, M.E. Quinn (Eds.) Handbook of pharmaceutical excipients / Pharmaceutical Press and American Pharmacists Association, 2009
20. J.M. Andanson, K.L.A. Chan, S.G. Kazarian // Appl. Spectroscopy. 2009. Vol. 63(5). P. 512-517.
21. H. Gursahani, J. Riggs-Sauthier, J. Pfeiffer, et al. // J. Pharmaceutical Sci. 2009. Vol. 98(8). P. 2847-2856.
22. K.M. Hamalainen, K. Kontturi, S. Auriola, et al. // J. Controlled Release 1997. Vol. 49. P. 97-104.
23. L. Weng, S. Liang, L. Zhang, et al. // Macromolecules. 2005. Vol. 38(12). P. 5236-5242.
24. A.N. Bashkatov, E.A. Genina, V.V. Tuchin // Journal of Innovative Optical Health Sciences. 2011. Vol. 4. № 1. P. 9-38.
25. A.N. Bashkatov, E.A. Genina, V.I. Kochubey, et al. // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4162. P. 265-268.
26. E.A. Genina, A.N. Bashkatov, A.A. Korobko, et al. // J. Biomed. Opt. 2008. Vol. 13(2). P. 021102.
27. M. Payne, A.O. Barel, H.I. Maibach (Eds.) Handbook of cosmetic science and technology / CRC Press: Taylor and Francis, 2006.

## ВОЛНОВАЯ ОПТИКА

## ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ РАЗНОСТИ ФАЗ В РАЗВИТОМ СПЕКЛ-МОДУЛИРОВАННОМ ПОЛЕ В ДАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ДИФРАКЦИИ

*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, Саратов*

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

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

В численном эксперименте показано, что для лазерных спекл-полей с осциллирующей знакопеременной поперечной корреляционной функцией наблюдается значительная неравномерность плотности распределения разности фаз в области корреляции комплексной амплитуды поля с наиболее вероятными значениями 0 и  $\pi$  рад. В численном эксперименте получено статистическое пространственное распределение плотности вероятности разности фаз в развитом спекл-модулированном поле в дальней области дифракции.

## Введение

При попадании когерентного оптического излучения на рассеивающую поверхность в результате интерференции рассеянных волн формируются спекл-модулированные оптические поля [1-5]. Случайное расположение неоднородностей рассеивающей поверхности и случайные фазовые сдвиги в рассеянных ими волнах определяют случайные величины амплитуды и фазы результирующего интерференционного спекл-поля. Такие поля возникают при записи оптических голограмм объектов с рассеивающими поверхностями [4-7], в методах спекл-интерферометрии [4,6], в когерентных методах оптической астрономии [8,9], в системах восстановления волнового фронта [10] и формирования изображений рассеивающих объектов [11,12], в том числе в системе зрительного восприятия человека [13].

Согласно [1,2] фаза развитого спекл-поля, формируемого источником диффузно-рассеянного когерентного излучения, статистически равномерно распределена в интервале  $[-\pi, \pi]$ . В общем случае для источников рассеянного когерентного поля произвольной формы такое представление вполне оправдано. Однако, в работах [14,15] показано, что для некоторых классов рассеивающих источников модуль разности фаз в спекл-поле в дальней зоне дифракции с наибольшей вероятностью принимает значения  $-\pi$  и  $\pi$  рад. Причина возникновения неравномерности статистического распределения разности фаз в дифракционном спекл-поле, как мы полагаем, связана с пространственными корреляционными свойствами спекл-поля. При формировании спекл-полей с поперечными корреляционными свойствами, определяющими знакопеременную корреляционную функцию, плотность распределения вероятности разности фаз должна иметь неравномерный характер с максимумами для  $\Delta\varphi = 0$  или  $\Delta\varphi = \pm\pi$  в зависимости от расстояния между точками поля в пределах области корреляции поля, размеры которой могут превышать размеры отдельных спеклов. Целью работы заключалась в установлении с помощью численного статистического эксперимента взаимосвязи закономерностей распределения вероятности разности фаз развитого спекл-поля с его поперечными корреляционными свойствами в дальней области дифракции поля.

## Постановка задачи

В численном эксперименте комплексная амплитуда спекл-поля  $H(\xi, \eta)$  в дальней области дифракции определялась как Фурье-образ  $\delta$ -коррелированного поля круговых гауссовых комплексных величин [16] с амплитудой  $U_0(x, y)$ . Поле модулировалось бинарной апертурной функцией, равной 1 в пределах апертуры и 0 за ее пределами. Апертуры рассеивателей – источников спекл-полей представлены на рис. 1.

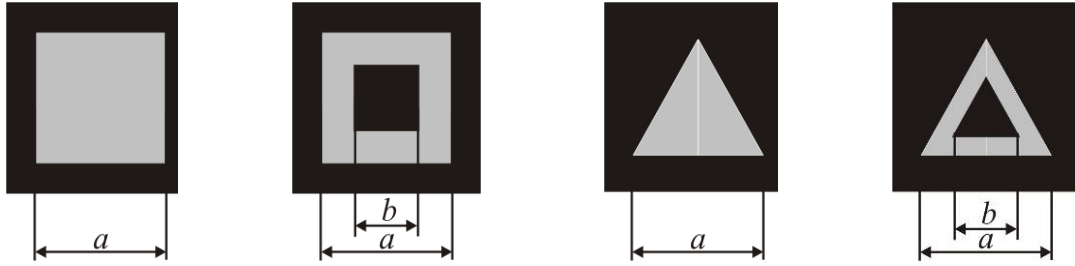


Рис. 1 Апертуры рассеивателей – источников спекл-полей

Поперечная пространственная корреляционная функция комплексной амплитуды спекл-поля в дальней области его дифракции определяется с помощью теоремы Ван Циттерта-Цернике как Фурье-образ распределения средней интенсивности по источнику поля [1,2,17]. В частности, корреляционные функции поля  $G(\Delta\xi, \Delta\eta)$  источников, имеющих апертуры в форме квадрата и кольцевого квадрата (рис. 1 а, б), можно получить в аналитическом виде [18]:

$$\begin{aligned} G_1(\Delta\xi, \Delta\eta) &= a^2 \text{sinc}(a\Delta\xi) \text{sinc}(a\Delta\eta), \\ G_2(\Delta\xi, \Delta\eta) &= a^2 \text{sinc}(a\Delta\xi) \text{sinc}(a\Delta\eta) - b^2 \text{sinc}(b\Delta\xi) \text{sinc}(b\Delta\eta) \end{aligned} \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  - размеры апертур, показанные на рис.1.

Такие корреляционные функции поля имеют действительные знакопеременные значения (рис. 2).

### Результаты и обсуждение

На графиках 2, 3, 4 нормированных корреляционных функций, построенных для кольцевых квадратов с разной шириной кольцевой области, видно увеличение амплитуд знакопеременных осцилляций при уменьшении ширины  $(a-b)/2$  кольцевой области.

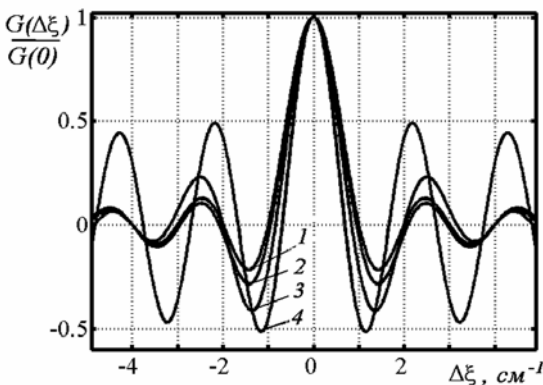


Рис. 2 Нормированные корреляционные функции комплексной амплитуды спекл-поля для источников с апертурами в форме 1) – квадрата; 2 – 4) – кольцевого квадрата;  $a=10$  мм; отношение  $a/b$  равно: 2) –  $a/b = 4$ ; 3) –  $a/b = 2$ ; 4) –  $a/b = 4/3$

Для определения плотности вероятности разности фаз  $\Delta\varphi$  в моделируемом спекл-поле проводилась случайная выборка двух точек  $P_1, P_2$  и определялась разность фаз поля в этих точках. Точки располагались на определённом расстоянии  $\Delta\xi$  друг от друга по отношению к координате первого нуля автокорреляционной функции, которая определяет минимальный поперечный размер спеклов  $\varepsilon_{\perp}$  [2,3]. На основании выборки из  $N = 9 \cdot 10^4$  значений формировалась гистограмма статистического распределения разности фаз в интервале  $[-\pi, \pi]$  при его разбиении на  $m = 40$  интервалов. Гистограммы формировались для источников спекл-поля с апертурами в форме квадрата и кольцевых квадратов с постепенным уменьшением толщины кольцевой области  $(a-b)/2$  – уменьшением отношения размеров апертуры  $a/b$ .

Результаты численного эксперимента представлены на рис. 3, где показаны огибающие гистограмм, которые можно рассматривать, как кривые плотности распределения вероятности разности фаз:

$$p(\Delta\varphi) = \Delta N(\Delta\varphi_i < \Delta\varphi < \Delta\varphi_{i+1}) \frac{m}{2\pi N}, \quad (2)$$

где  $\Delta N(\Delta\varphi_i < \Delta\varphi < \Delta\varphi_{i+1})$  – число попаданий значений выборки в интервал разности фаз  $[\Delta\varphi_i, \Delta\varphi_{i+1}]$ .

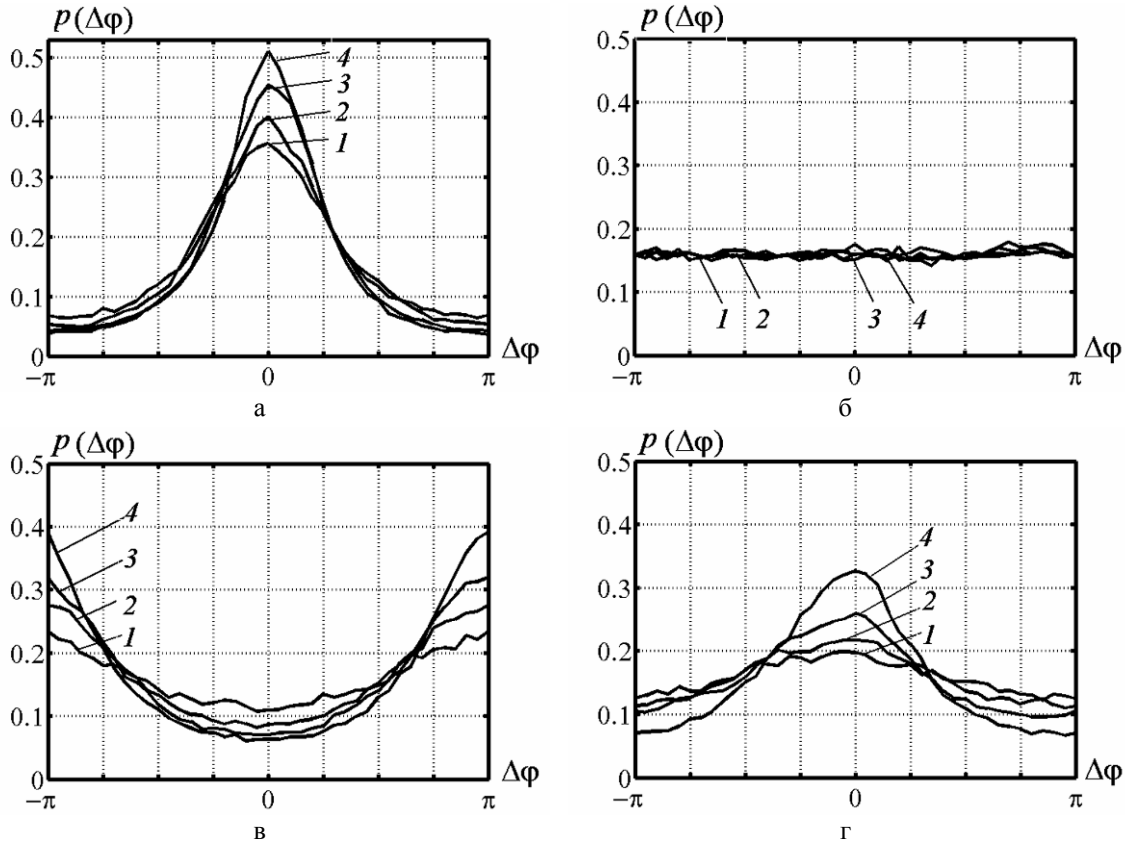


Рис. 3 Плотность распределения вероятности разности фаз в двух точках спекл-поля для источников с апертурами в форме 1) – квадрата; 2-4) – кольцевого квадрата с отношением его размеров  $a/b$ : 2) – 4; 3) – 2; 4) – 4/3. Расстояние между точками спекл-поля равно: а) – половине координаты первого нуля корреляционной функции спекл-поля; б) – координате первого нуля; в) – координате первого локального максимума; г) – координате второго локального максимума

Полученные кривые плотностей распределения вероятности разности фаз можно интерпретировать следующим образом. При расстоянии между точками  $P_1$  и  $P_2$  спекл-поля  $\Delta\xi$ , равном половине среднего размера спекла  $\Delta\xi \approx 0,5\varepsilon_{\perp}$ , наиболее вероятно их попадание в один и тот же спекл, но не исключается возможность попадания точек и в соседние спеклы. В этом случае наиболее вероятны значения разности фаз вблизи 0 (рис. 3,а). При расстоянии  $\Delta\xi \approx \varepsilon_{\perp}$ , равновероятно попадание точек как в один, так и в соседние спеклы: наблюдается практически равномерное распределение разности фаз (рис. 3,б). При расстоянии  $\Delta\xi \approx 1,5\varepsilon_{\perp}$ , которое равно координате первого локального максимума корреляционной функции спекл-поля, наиболее вероятно, что точки при случайной выборке попадают в соседние спеклы, но не исключается возможность их попадания в один и тот же спекл. В этом случае наиболее вероятны значения разности фаз вблизи  $-\pi$  и  $\pi$  радиан (рис. 3,в). При расстоянии  $\Delta\xi \approx 2,5\varepsilon_{\perp}$ , которое равно

координате второго локального максимума корреляционной функции спекл-поля, наиболее вероятно, что точки при случайной выборке попадают в спеклы через один, но не исключается возможность их попадания в соседние спеклы и даже в один и тот же спекл. В этом случае наиболее вероятны значения разности фаз вблизи 0 (рис. 3,г).

Результаты численного эксперимента показывают, чем больше по модулю значения экстремумов корреляционной функции комплексной амплитуды спекл-поля, тем больший максимум плотности распределения вероятности разности фаз  $p(\Delta\varphi)$  в двух точках спекл-поля наблюдается (рис. 3). Наибольшие амплитуды осцилляций корреляционной функции поля имеют место для кольцевых апертур.

На рис. 4 можно проследить, как изменяется пространственная плотность вероятности разности фаз для значений 0 и  $\pi$  радиан в двух точках спекл-поля при увеличении расстояния  $\Delta\xi$  между точками для источника спекл-поля с апертурой в форме квадрата и кольцевого квадрата. Чем меньше ширина кольцевой области апертуры источника, тем больше амплитуда осцилляций плотности распределения вероятности разности фаз для значений 0 и  $\pi$  радиан в двух точках спекл-поля и тем медленнее затухают осцилляции плотности распределения вероятности при увеличении  $\Delta\xi$ , что свидетельствует о расширении области корреляции фазы спекл-поля.

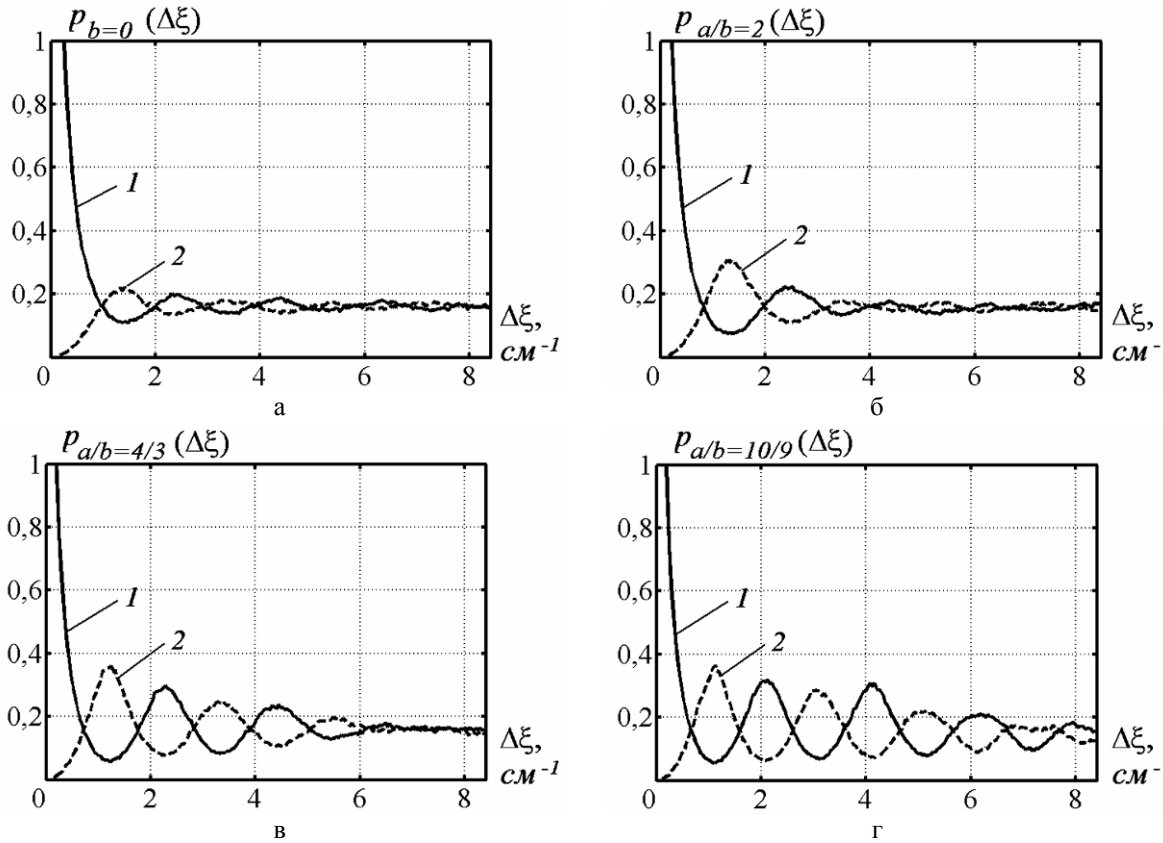


Рис. 4 Зависимость пространственного распределения плотности вероятности разности фаз в двух точках спекл-поля для значений 0 (1) и  $\pi$  (2) радиан от расстояния между точками поля для источников с апертурами в форме квадрата (а) и кольцевого квадрата (б-г) с отношением размеров  $a/b$ : б) – 2; в) – 4/3; г) – 10/9

На рис. 5 представлены распределения пространственной плотности вероятности разности фаз для значений 0 и  $\pi$  радиан в двух точках спекл-поля при увеличении расстояния  $\Delta\xi$  между точками для источника спекл-поля с апертурой в форме треугольника и кольцевого треугольника. При апертуре источника в форме треугольника корреляционная функция поля не имеет знакопеременных осцилляций, наблюдаются едва заметные осцилляции пространственной плотности распределения разности фаз, совпадающие с осцилляциями пространственной корреляционной функции поля (рис. 5,а). При апертуре в форме кольцевого треугольника имеются



небольшие знакопеременные осцилляции корреляционной функции поля, и поэтому наблюдаются небольшие осцилляции пространственной плотности распределения вероятности разности фаз (рис. 5,б).

Осцилляции пространственной плотности распределения вероятности разности фаз совпадают с осцилляциями пространственной корреляционной функции поля. Увеличение амплитуды осцилляций корреляционной функции комплексной амплитуды спекл-модулированного поля вызывает увеличение амплитуды осцилляций функции пространственного распределения плотности вероятности разности фаз. Чем меньше ширина кольцевой области апертуры источника, тем больше амплитуда осцилляций плотности распределения вероятности разности фаз для значений 0 и  $\pi$  радиан в двух точках спекл-поля и тем медленнее затухают осцилляции плотности распределения вероятности при увеличении  $\Delta\xi$ , что свидетельствует о расширении области корреляции фазы спекл-поля.

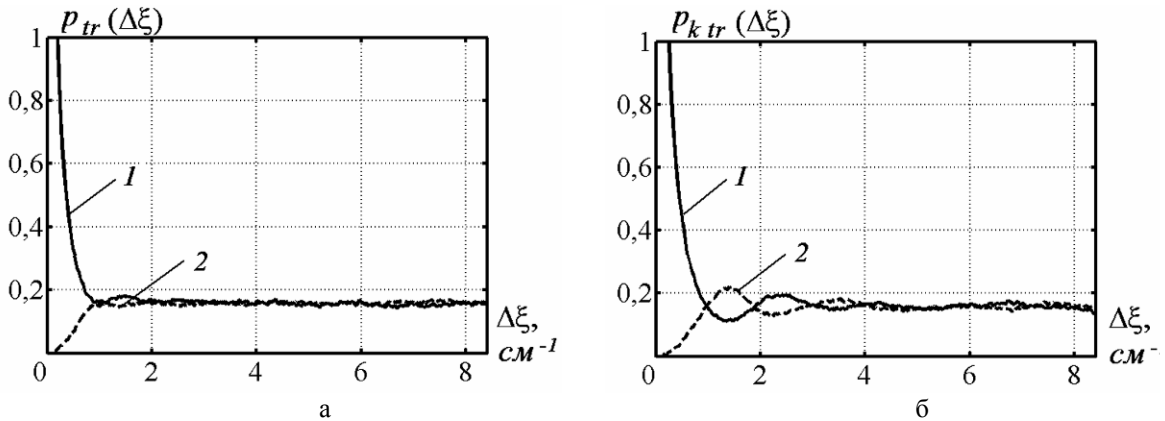


Рис. 5 Зависимость пространственного распределения плотности вероятности разности фаз в двух точках спекл-поля для значений 0 (1) и  $\pi$  (2) радиан от расстояния между точками поля для источников с апертурами в форме треугольника (а) и кольцевого треугольника (б)

### Заключение

Результаты численных экспериментов показывают, что изменение знака корреляционной функции комплексной амплитуды спекл-поля взаимосвязано с изменением знака комплексной амплитуды поля при переходе от спекла к спеклу. Чем больше по модулю величина первого отрицательного максимума корреляционной функции, тем больше максимумы плотности вероятности  $p(\Delta\varphi)$  для  $\Delta\varphi = \pm\pi$  и, соответственно, больше неравномерность плотности распределения разности фаз спекл-поля.

Отдельные спеклы в пространственном распределении интенсивности спекл-модулированного поля - в спекл-картине, принято рассматривать в качестве области корреляции поля. Полученные в работе результаты показывают, что область корреляции поля имеет существенно более широкие пределы. В особенности это относится к спекл-полям, формируемым с помощью рассеивателей со структурированными апертурами. Размеры спеклов в поперечном распределении интенсивности в спекл-картине определяются шириной центрального максимума корреляционной функции поля. Однако за пределами этого максимума в спекл-поле могут сохраняться еще значительные корреляции, что и проявляется в неравномерности распределения плотности распределения разности фаз спекл-поля  $p(\Delta\varphi)$ .

Наиболее вероятная разность фаз поля в  $\pm\pi$  в соседних спеклах в дифракционной зоне может позволить в ряде случаев восстановить утраченную при записи интенсивности спекл-поля фазовую информацию об объектном поле. Это может быть использовано для восстановления изображения рассеивающего объекта по записи интенсивности дифракционного поля. Знание статистических свойств разности фаз в соседних спеклах рассеянного поля также может иметь практическое значение для оценки статистических параметров сигнала лазерных спекл-

интерферометров микроперемещений рассеивающих поверхностей в случае, когда в апертуру фотодетектора попадает несколько спеклов рассеянного объектного поля. Полученные статистические закономерности фазовых распределений могут быть использованы для решения задач исследования влияния спеклов на работу датчиков волнового фронта.

## Литература

1. J.W. Goodman Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications. Roberts & Company, Publishers, Englewood, CO, 2006. – 387 p.
2. Laser speckle and related phenomena. Topics in Applied Physics / Ed. J.C. Dainty. V.9. – Berlin: Springer-Verlag, 1975. – 286 p.
3. М. Франсон Оптика спеклов. М.: Мир, 1980. – 171 с.
4. Р. Джоунс, К. Уайкс Голографическая и спекл-интерферометрия. М.: Мир, 1986. – 328с.
5. И.С. Клименко Голография сфокусированных изображений и спекл-интерферометрия. М.: Наука, 1985. – 224с.
6. Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин Оптическая голография. М.: Мир, 1973. – 688 с.
7. U. Schnars, W. Jueptner Digital holography. Springer Verlag, 2004. – 164 p.
8. A. Labeyrie // Ann. Rev.Astron. and Astrophys. 1978. Vol. 16. P. 77-102.
9. F. Martinache // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2004. Vol. 6. P. 216-221.
10. А.В. Ларичев, П.В. Иванов, Н.Г. Ирошников и др. // Квантовая электроника. 2001. Т. 31(12). С. 1108–1112.
11. J.I. Trisnadi // Proc. SPIE. 2002. Vol. 4657. P. 131-137.
12. V. Yurlov, A. Lapchuk, S. Yun, et al. // Applied Optics. 2009. Vol. 48(1). P. 80-90.
13. V.D. Svet // Open Journal of Biophysics. 2013. Vol. 3. P. 165-177.
14. Б.Б. Горбатенко, Л.А. Максимова, Н.Ю. Мысина и др. // Компьютерная оптика. 2012. Т.36. №.1. С.46-50.
15. Н.Ю. Мысина, Л.А. Максимова, Б.Б. Горбатенко и др. // Компьютерная оптика. 2013. Т. 37. №.4. С. 451-463.
16. Дж. Гудмен Статистическая оптика М.: Мир, 1988. – 528с.
17. М. Борн, Э. Вольф Основы оптики. М.: Наука, 1973. – 720 с.
18. Дж. Гудмен Введение в Фурье-оптику. М.: Мир, 1970. – 364с.

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ СТРУКТУР МЕТАЛЛ - J-АГРЕГАТ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛАЗМОНАМИ (КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

*П.Г. Сычев, В.Ф. Названов*

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

Выполнено компьютерное исследование сложных слоистых структур. Результаты моделирования показали, что при применении цианиновых красителей ТС, ОС и РС в качестве одного из слоев в пятислойных структурах с поверхностными плазмонами с большой длиной распространения в спектрах отражения излучения наблюдаются два минимума, один из которых обусловлен плазмонным резонансом, другой - взаимодействием поверхностных плазмонов с экситонами красителя.

### Введение

В современной оптике интерес к поверхностным плазмонам обусловлен возможностью обширного применения этого явления как при моделировании и решении ряда задач современной нанооптики, так и для последующего проектирования оптоэлектронных устройств на поверхностных плазмонах. Уникальные свойства поверхностных плазмонов позволяют описывать это явление как одно из перспективнейших направлений развития наноплазмоники[1-4].

В последние годы значительный интерес представляют исследования взаимодействия поверхностных [5-6] и локализованных [6] плазмонов с экситонами в органических соединениях.

В частности, весьма актуальным является исследование спектров отражения структур металл - J-агрегат на поверхностных плазмонах вследствие проявления эффектов взаимодействия поверхностных плазмонов с френкелевскими экситонами J-агрегатов органических красителей.

### Рассматриваемая структура и постановка задачи

В данной работе проведено компьютерное моделирование спектров отражения структур стекло – оксид кремния – металл – J-агрегат – вода (воздух) на поверхностных плазмонах с большой длиной распространения (в геометрии поверхностных плазмонов с большой длиной

распространения). В ходе данного анализа проведено моделирование зависимостей коэффициента отражения от различных параметров структуры.

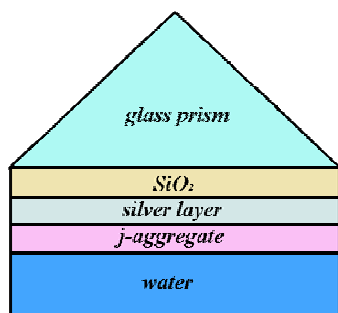


Рис. 1 Пятислойная структура. Стекло – диэлектрик (SiO<sub>2</sub>) – металл – J-агрегат – вода (воздух)

Моделирование проведено для пятислойных структур, в которых в качестве четвертого слоя взяты три разновидности цианиновых красителей: ТС, ОС и РС, при использовании пакета программ MathCAD. Коэффициент отражения структур рассчитывался при использовании формул Френеля [5]. При расчете спектров отражения данных структур были использованы законы дисперсии для металла и красителей [6].

### Результаты математического моделирования

Результаты математического моделирования представлены на рисунках 2А-2F и в таблице 1. Как можно видеть из представленных графиков, положение минимумов в спектрах отражения существенно зависит от угла падения излучения.

Таблица 1.

Параметры цианиновых красителей:  $E_0$  – частота перехода, соответствующая центру полосы поглощения;  $\gamma$  – ширина контура;  $f$  – приведенная сила осциллятора [6]

Краситель	$E_0$ (Эв)	$\gamma$ (Эв)	$f$	$\lambda$ (нм)
ТС	2,68	0,066	0,9	462,6
ОС	3,04	0,039	0,01	407,2
РС	2,13	0,033	0,1	582,1

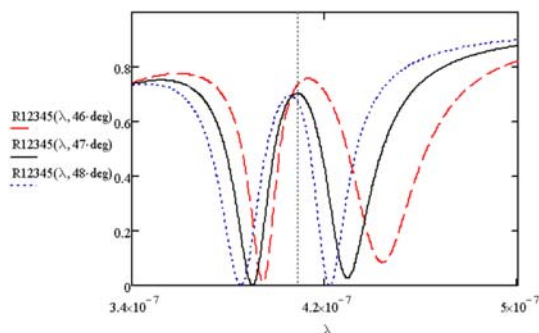


Рис. 2А Зависимость коэффициента отражения от длины волны падающего излучения при различных углах падения  $\theta$ . 5 Слоев. J- агрегат ОС – вода

### Определение величины энергии расщепления Раби

Величина энергии расщепления Раби представляет собой энергию взаимодействия поверхностных плазмонов с экситонами красителя. Количественно рассчитать значение энергии расщепления Раби можно, используя полученные в ходе математического моделирования графики зависимости коэффициента отражения от длины волны падающего излучения при различных углах падения  $\theta$  (см. Рис. 2А-2F). Для этого необходимо определить угол, при котором расположение минимумов будет наиболее симметричным относительно полосы поглощения красителя.

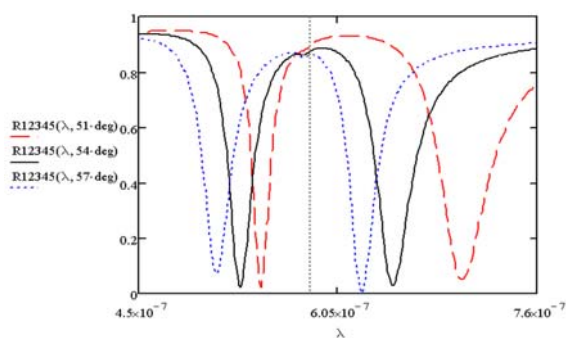


Рис. 2В Зависимость коэффициента отражения от длины волны падающего излучения при различных углах падения  $\Theta$ . 5 Слоев. J- агрегат PIC – вода

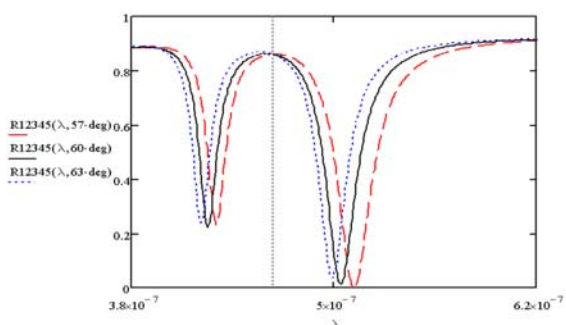


Рис. 2С Зависимость коэффициента отражения от длины волны падающего излучения при различных углах падения  $\Theta$ . 5 Слоев. J- агрегат TC – вода

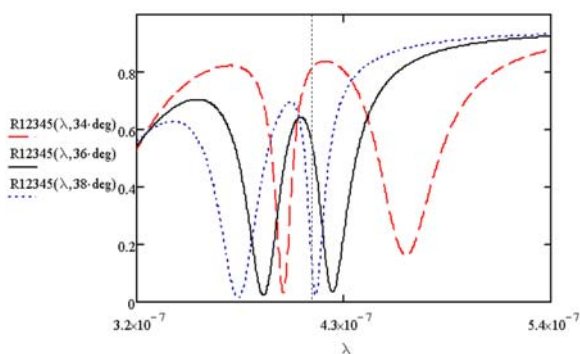


Рис. 2D Зависимость коэффициента отражения от длины волны падающего излучения при различных углах падения  $\Theta$ . 5 Слоев. J- агрегат OC – воздух

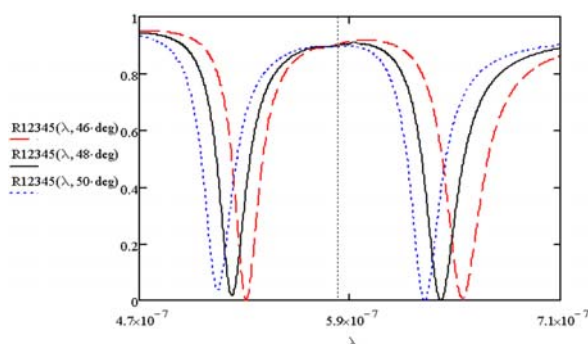


Рис. 2Е Зависимость коэффициента отражения от длины волны падающего излучения при различных углах падения  $\Theta$ . 5 Слоев. J- агрегат PIC – воздух

А) При использовании рисунка 2(А) при угле  $\Theta = 47$  \* deg рассчитано значение энергии расщепления Раби [1, 6-10] приблизительно равным 0,031 eV.

В) При использовании рисунка 2(В) при угле  $\Theta = 54$  \* deg рассчитано значение энергии расщепления Раби [1, 6-10] приблизительно равным 0,045 eV.

С) При использовании рисунка 2(С) при угле  $\Theta = 60$  \* deg рассчитано значение энергии расщепления Раби [1, 6-10] приблизительно равным 0,048 eV.

Д) При использовании рисунка 2(Д) при угле  $\Theta = 36$  \* deg рассчитано значение энергии расщепления Раби [1, 6-10] приблизительно равным 0,029 eV.

Е) При использовании рисунка 2 (Е) при угле  $\Theta = 48^\circ$  рассчитано значение энергии расщепления Раби [1, 6-10] приблизительно равным 0,046 eV.

Ф) При использовании рисунка 2 (Ф) при угле  $\Theta = 45^\circ$  рассчитано значение энергии расщепления Раби [1, 6-10] приблизительно равным 0,077 eV.

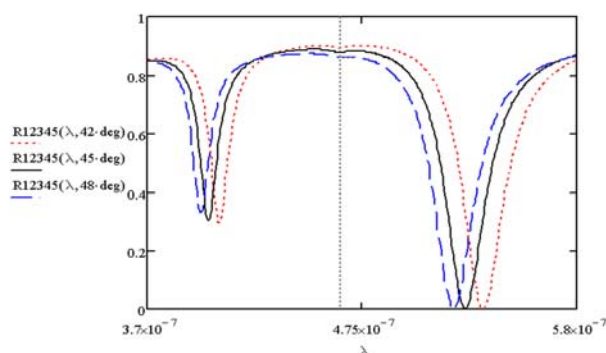


Рис. 2F Зависимость коэффициента отражения от длины волны падающего излучения при различных углах падения  $\Theta$ . 5 Слоев. J- агрегат ТС – воздух

## Заключение

Результаты моделирования показали, что при применении цианиновых красителей ТС, ОС и РС в качестве одного из слоев в пятислойных структурах с поверхностными плазмонами с большой длиной распространения в спектрах отражения излучения наблюдаются два минимума, один из которых обусловлен плазмонным резонансом, другой - взаимодействием поверхностных плазмонов с экситонами красителя [8, 9].

При использовании полученных в ходе моделирования результатов представляется возможным количественно рассчитать значение энергии расщепления Раби для структур на поверхностных плазмонах со слоями цианиновых красителей.

## Литература

1. П.Г. Сычев, В.Ф. Названов Спектры отражения структур МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК (J-АГРЕГАТ) на поверхностных плазмонах (компьютерное моделирование). Материалы Всероссийской научной школы-семинара под редакцией профессора Д.А. Усанова. Издательство «Саратовский источник» 2014, – Стр. 111-112.
2. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. –М. : Наука, 1985.
3. В.В. Климов Наноплазмоника. М.:ФИЗМАТЛИТ, 2009.-480с
4. М.Н. Либенсон // Сорос. Образ. Журнал. 1996. №11. С. 103-110.
5. М.Н. Либенсон // Сорос. Образ. Журнал. 1996. № 10. С. 93-98.
6. Helene E. de Bruijn, Rob P.H. Kooyman, and Greve J. // Optics Communications. 1991. P. 425-432
7. В.С. Лебедев, А.С. Медведев // Квантовая электроника. 2012. Т. 42. № 8. С. 701-717.
8. C. Symonds, C. Bonnard, J.C. Plenet, et al. // New Journal of Physics. 2008. Vol.10. P. 065017 (11).
9. J. Bellessa, C. Bonnard, and J.C. Plenet // Physical revolve letters. 2004. Vol. 93. №3.
10. В.С. Лебедев, А.С. Медведев // Квантовая электроника. 2013. Т. 43. №11. С. 1065-1077.

## ИЗУЧЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ "НАКАЧКА-ЗОНДИРОВАНИЕ"

*Н.А. Федюкина<sup>1</sup>, Ю.С. Кузюткина<sup>1</sup>, Е.П. Денисова<sup>1</sup>, Е.А. Романова<sup>1</sup>, С. Гизар<sup>2</sup>*  
<sup>1</sup>Саратовский Государственный Университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов  
<sup>2</sup>Технический университет, Палезо, Франция

Настоящая статья посвящена изучению особенностей нелинейного оптического отклика халькогенидных стекол при облучении сверхкоротким лазерным импульсом большой интенсивности на основании обработки результатов измерений нелинейного отклика в образце стекла состава  $As_2S_3$  с помощью трехимпульсного интерферометрического метода "накачка- зондирование".



## Введение

В результате появления мощных источников когерентного светового излучения (лазеров) возникло новое научное направление, а именно - исследование взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом.

Оптические эффекты, которые зависят от интенсивности излучения, называют нелинейными, а область оптики, изучающую нелинейные оптические эффекты - нелинейной оптикой.

До появления лазеров интенсивность световых источников (тепловых и газоразрядных) была слишком мала и, как следствие, большинство наблюдаемых оптических эффектов не зависело от интенсивности излучения. Лазеры позволяют получать световые волны с напряженностью электрического поля  $10^7 - 10^9$  В/см и выше, что сравнимо с напряженностью электрических полей, которые удерживают частицы вещества в атомах и молекулах.

Для достижения больших значений интенсивностей используются сверхкороткие импульсы. Такие импульсы генерируются за счет синхронизации мод в лазерах [1]. Средняя энергия в резонаторе лазера  $W$  определяется подводимой энергией и потерями в резонаторе. Пиковая интенсивность пропорциональна  $W/\tau$  где  $\tau$  - длительность импульса, генерируемого лазером в режиме синхронизации мод. Поэтому одной из задач лазерной физики является генерация импульсов с минимальной длительностью. Для импульсов с длительностью порядка  $10^{-15}$  с, пиковая интенсивность может достигать значений ТВт/см<sup>2</sup>. В видимом диапазоне длин волн минимальная длительность импульса ограничена частотой осцилляций электромагнитной волны.

Быстрое развитие в конце XX века оптики сверхкоротких импульсов, волоконной и интегральной оптики привело к созданию новых оптических устройств передачи, обработки и хранения информации. В свою очередь, это послужило основанием для создания и экспериментальных исследований новых нелинейных оптических материалов с заданными свойствами. Актуальной проблемой в данной области является развитие измерительных методик для исследования как линейных, так и нелинейных оптических свойств новых оптических материалов.

В устройствах современной нелинейной оптики используются как аморфные, так и кристаллические материалы. В кристаллических диэлектриках или полупроводниках нелинейный отклик при воздействии мощного лазерного излучения проявляется в нелинейных эффектах второго, третьего и более высоких порядков. В аморфных диэлектриках или полупроводниках, и в частности, в оптических стеклах, наблюдаются нелинейные эффекты третьего порядка, поскольку нелинейная восприимчивость второго порядка в этих материалах равна нулю. Для измерения нелинейных оптических коэффициентов используются различные методы [2]: метод z-сканирования, методы «накачка-зондирование». В данной работе рассматривается измерение нелинейного оптического отклика в халькогенидных стеклах с использованием трехимпульсного интерферометрического метода «накачка-зондирование» [3].

## Трехимпульсный интерферометрический метод «накачка-зондирование»

Данный метод определения нелинейных оптических коэффициентов преломления и поглощения основан на измерении нелинейной модуляции фазы электрического поля пробного импульса [3,4]. Изменение фазы  $\Delta\Phi$  определяется по интерференционной картине сложения двух идентичных пробных импульсов 1 и 3 (Рис.1) на выходе спектрометра SP. Второй пробный импульс имеет фиксированную временную задержку  $\Delta t$  относительно первого. Изменения в исследуемом образце S, возникшие в результате воздействия импульса накачки 2, приводят к сдвигу полос интерференционной картины.

Интерференционная картина возникает следующим образом. В результате сложения электрических полей пробных импульсов

$$E_1(t) = E_0(t)e^{i\omega_0 t} \quad (1)$$

$$E_2(t) = E_0(t - \Delta t)e^{i\omega_0(t - \Delta t)} \quad (2)$$

получаем спектр интенсивности

$$I(\omega) = 2I_0(\omega(1 + \cos(\omega\Delta t))) \quad (3)$$

с полосами на расстоянии  $2\pi/\Delta t$ .

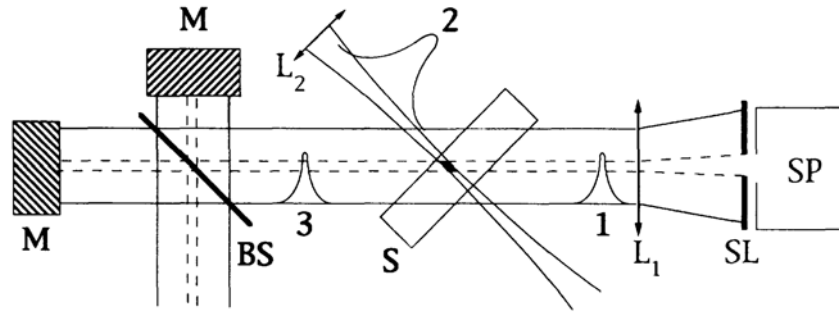


Рис.1 Схема эксперимента по трехимпульсному интерферометрическому методу «накачка-зондирование»

Если импульс накачки проходит через образец в промежуток времени между двумя пробными импульсами, то второй пробный импульс испытывает дополнительный сдвиг фазы  $\Delta\Phi$ , а также частично поглощается в образце, модифицированном импульсом накачки. В результате происходит искажение полос в спектре мощности, а также уменьшение контраста полос. Действительно, поскольку теперь

$$E_2(t) = \sqrt{T}E_0(t - \Delta t)e^{i(\omega_0(t - \Delta t) + \Delta\Phi)} \quad (4)$$

где T-линейное пропускание, спектр суммарной интенсивности пробных импульсов имеет вид:

$$I(\omega) = I_0(\omega)(1 + T + 2T\cos(\omega\Delta t + \Delta\Phi)) \quad (5)$$

Измеряемый сдвиг фазы пропорционален величине изменения показателя преломления  $\Delta n(r, t)$ :

$$\Delta\Phi(r, t) = \Delta n(r, t)2\pi L / \lambda \quad (6)$$

где  $r$  – расстояние от центра пучка накачки,  $t$  – время задержки относительно пучка накачки,  $L$  – длина, на которой пробный пучок и пучок накачки пересекаются в образце,  $\lambda$  – длина волны пробного импульса.

Меняя временную задержку между импульсом накачки 2 и вторым пробным импульсом 3, можно построить зависимость сдвига фазы  $\Delta\Phi$  от времени.

### Результаты измерений нелинейного оптического отклика в образцах халькогенидных стекол

В данном исследовании проводилась обработка результатов измерений оптического нелинейного отклика в образцах халькогенидного стекла состава  $As_2S_3$  (сульфид мышьяка).

Измерения проводились при энергии импульса накачки 9.2 мкДж. На Рис.2а показан усредненный по сечению пучка сдвиг фазы пробного импульса в зависимости от задержки по времени между импульсом накачки и пробным импульсом.

На Рис.2а временная зависимость сдвига фазы разделена на 4 области.

Область 1: от нуля до  $\Delta\Phi_{max}$

В этой области второй пробный импульс и импульс накачки начинают перекрываться и в момент совпадения их максимумов регистрируется максимальное изменение фазы пробного импульса. Эта область характеризуется керровской нелинейностью и появлением свободных электронов вследствие двухфотонного поглощения. Здесь наблюдается положительный сдвиг фазы вследствие керровской нелинейности до момента полного совпадения пиков пробного импульса и импульса накачки.

Область 2: от  $\Delta\Phi_{max}$  до  $\Delta\Phi_{min}$

В данной области происходит интенсивное образование плазмы (из-за двухфотонного поглощения). Это приводит к ослаблению эффекта керровской нелинейности и уменьшению фазы

при частичном перекрытии импульса накачки и пробного импульса. В момент времени, соответствующий  $\Delta\varphi_{min}$ , импульсы перестают перекрываться.

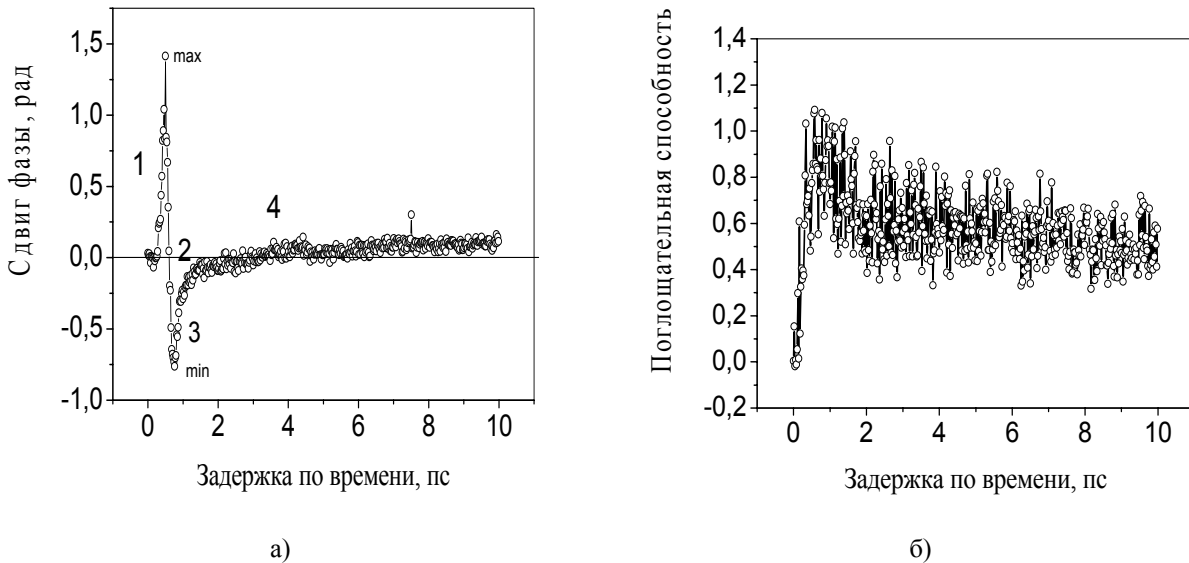


Рис.2 Временная зависимость сдвига фазы (а) и поглощательной способности (б) для образца  $As_2S_3$  при энергии импульса накачки 9.2 мкДж

Область 3: от  $\Delta\varphi_{min}$  до  $\Delta\varphi=0$

Здесь сдвиг фазы пробного импульса обусловлен наличием свободных электронов, которые появились в результате двухфотонного поглощения импульса накачки. Уменьшение абсолютного значения сдвига фазы до нуля связано с рекомбинацией свободных электронов. Здесь пробный импульс и импульс накачки уже совсем не перекрываются, т.е. нелинейный эффект модуляции фазы отсутствует.

Область 4: от  $\Delta\varphi=0$

Здесь происходит медленный рост фазы в положительной области значений, что связано со структурными изменениями стекла. В данной области наблюдаемый сдвиг фазы обусловлен структурными изменениями в образце стекла, которые могут приводить к дифракции пробного пучка на фотоиндуцированных неоднородностях.

На Рис.2б представлен график, описывающий поглощательную способность исследуемого образца. Поглощательная способность, как и сдвиг фазы, растет до достижения своего максимума при малых временных задержках порядка 0.4-0.6 пс. Далее поглощательная способность плавно уменьшается до некоторого значения, зависящего от энергии импульса накачки.

Измерения поперечного профиля сдвига фазы пробного импульса и поглощательной способности (Рис. 3а, точки) в областях 1-4 показали, что при большой энергии импульса накачки наибольшее влияние на профиль пучка оказывает эффект образования плазмы, что приводит к значительному уширению пучка. При малых энергиях импульса накачки (300 нДж), когда влияние плазмы незначительно, наблюдалось небольшое увеличение ширины пучка – не более 10%. Сплошной линией на Рис.3а показана гауссова функция, аппроксимирующая измеренный профиль, а на Рис. 3б - аппроксимирующая кривая, полученная путем усреднения измеренных значений по 10 точкам.

**Расчет керровской постоянной (области 1-2)**

Для случая малой энергии импульса накачки, когда вкладом плазмы можно пренебречь, запишем уравнения для интенсивностей  $I_1$ ,  $I_2$  и фаз  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  пучка накачки, пробного пучка, соответственно:

$$\frac{\partial I_1}{\partial z} = -(\alpha + \beta_2 I_1) I_1 \tag{7}$$

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial z} = kn_2 I_1 \quad (8)$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial z} = -2\beta_2 I_1 I_2 \quad (9)$$

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial z} = 2kn_2 I_1 \quad (10)$$

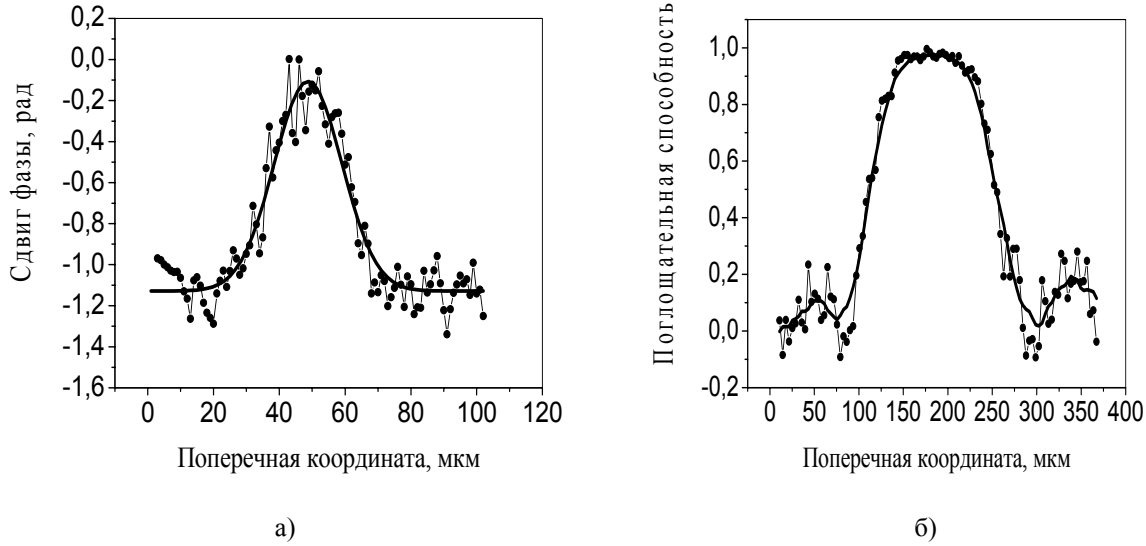


Рис.3 Поперечный профиль сдвига фазы (а) и поглощательной способности (б) для образца  $As_2S_3$  при энергии импульса накачки 9.2 мкДж.

Здесь  $I_i=I_i(z)$  определяется на оси лазерного пучка для временной задержки, при которой наблюдается совпадение пиков импульса накачки и пробного импульса. В уравнениях (7)-(10)  $\alpha$  и  $\beta_2$  – коэффициенты одно- и двух- фотонного поглощения, соответственно,  $n_2$  – керровская постоянная.

Решение системы уравнений (7) - (9) имеет вид:

$$I_1(z) = \frac{I_1^0 \exp(-\alpha \cdot z)}{1 + \beta_2 I_1^0 z^{(\alpha)}} \quad (11)$$

$$I_2(z) = \frac{I_2(0)}{(1 + \beta_2 I_1^0 z^{(\alpha)})^2} \quad (12)$$

где  $I_1^0 = I_1(0)$ ,  $z^{(\alpha)} = (1 - \exp(-\alpha \cdot z))/\alpha$ . Если  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $z^{(\alpha)} \rightarrow z$ .

Теперь учтем эффект дисперсионного уширения импульса накачки при его распространении в образце. Известно [5], что вследствие дисперсии групповой скорости интенсивность в пике импульса при его распространении в линейной среде уменьшается с расстоянием:

$$I(z) = I(0) / \sqrt{1 + (z / L_d)^2} \quad (13)$$

Предположим, что таким образом меняется параметр  $I_1^0$  в уравнениях (11) и (12):

$$I_1^0 = I_1(0) / \sqrt{1 + (z / L_d)^2} \quad (14)$$

Определим поглощательную способность  $A$  пробного импульса для образца стекла толщиной  $L$ :

$$A = 1 - I_2(L)/I_2(0) \quad (15)$$

и получим выражение для расчета коэффициента двухфотонного поглощения:

$$\beta_2 = \frac{1}{I_1(0)L^{(\alpha)}\sqrt{1+(L/L_d)^2}}(1+(1-A)^{-1/2}), \quad (16)$$

где  $L^{(\alpha)} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$ .

Решение уравнения (10) с учетом (11) позволяет получить выражение для расчета керровской постоянной:

$$n_2 = \Delta\varphi(L) / \left( 2k \int_0^L I_1(z) dz \right). \quad (17)$$

Значение интеграла в (17) определялось численным методом. В результате серии измерений для стекла состава  $As_2S_3$  были получены следующие средние значения нелинейных коэффициентов на длине волны 790 нм:  $\beta_2 = 1.97 \text{ см/ГВт}$ ,  $n_2 = 0.6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ . Полученные результаты для  $\beta_2$  хорошо согласуются с известными результатами [2].

### Динамика плазмы при облучении образца лазерным импульсом (области 3-4)

В областях 3 и 4 на Рис.2 наблюдается рекомбинация свободных электронов, которые образовались в результате многофотонного поглощения. Под воздействием интенсивного лазерного излучения в образце происходят также такие процессы, как туннельная и лавинная ионизация.

Запишем кинетические уравнения для плотности свободных электронов, которая определяется совместным действием многофотонного возбуждения и лавинной ионизации:

$$\frac{dN}{dt} = aIN + \sigma NI^m + \sigma_x + N_{STE} I^{m_x} - \frac{N}{\tau_x}, \quad (18)$$

$$\frac{dN_{STE}}{dt} = -\sigma_x N_{STE} p I^{m_x} + \frac{N}{\tau_x}. \quad (19)$$

Здесь  $N(t)$  – плотность свободных электронов,  $I(t)$  – интенсивность лазерного импульса,  $a$  – коэффициент лавинной ионизации,  $\sigma$  – сечение  $m$ -фотонного поглощения. В приведенных выше выражениях введением плотности  $N_{STE}$  учтен вклад от самозахвата экситонов, формирование которого происходит за время длительности лазерного импульса.  $\sigma_x$  – сечение многофотонного поглощения порядка  $m_x$  для самозахваченных экситонов и  $\tau_x$  – характерное время рекомбинации. На Рис.4 представлено влияние эффекта самозахвата на населенность возбужденных лазером электронов.

Для стекла состава  $As_2S_3$  время рекомбинации  $\tau_x$  зависит от энергии импульса накачки. Важно отметить, что при большей энергии импульса накачки переход  $\Delta\varphi$  в область положительных значений происходит быстрее. Так, при энергии импульса 9.2 мкДж сдвиг фазы становится положительным при  $\Delta t = 3$  пс (Рис.2а), а при энергии 11.2 мкДж – при  $\Delta t = 1.2$  пс. Рекомбинация электронов происходит быстрее при большей энергии импульса накачки по причине более высокой плотности возбужденных электронов и соответственно электронно-дырочных пар. В работе [3] такой характер временной динамики наблюдался в кристалле NaCl и объяснялся тем, что в этом случае самозахват дырок происходит сразу же после возбуждения свободных электронов, которые могут некоторое время перемещаться в образце. Последующая рекомбинация носителей приводит к появлению связанных экситонных состояний. В кристалле NaCl наличие экситонов соответствовало переходу фазы в область положительных значений. В халькогенидных стеклах этой области могут соответствовать и структурные изменения стекла, известные как эффект фотопотемнения [6].



## Выводы

Применение трехимпульсного интерферометрического метода «накачка-зондирование» позволило определить керровскую постоянную и коэффициент двухфотонного поглощения вблизи края полосы фундаментального поглощения для халькогенидного стекла состава  $As_2S_3$ , исследовать особенности динамики плазмы, формирующейся при фото-возбуждении лазерным импульсом большой интенсивности.

Полученные результаты представляют интерес для развития технологии создания интегрально-оптических структур методом модификации стекла фемтосекундными лазерными импульсами.

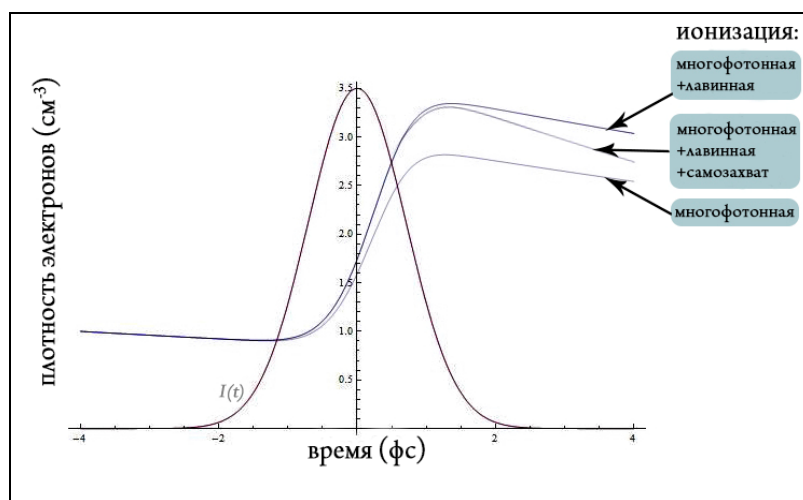


Рис.4 Изменение плотности электронов под действием эффектов многофотонного поглощения, лавинной ионизации и самозахвата экситонов

## Литература

1. А.И. Конюхов, Е.А. Романова, Л.А. Мельников Современная фотоника. Саратов, Изд-во СГУ, 2007.
2. A. Zakery and S.R. Elliot Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York, 2007.
3. P. Martin, S. Guizard, Ph. Daguzan, et al. // Phys. Rev. 1997. Vol. B 55. P. 5799.
4. S. Guizard, S.S. Mao, F. Quere, et al. // Applied Physics A. 2004. Vol. 79. P. 1695–1709.
5. С.А. Ахманов, В.А. Выслоух, А.С. Чиркин Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука., 1988.-312 с.
6. М.А. Popescu Non-Crystalline chalcogenides. Kluwer Academic Publishers, 2002.

## ЭЛЕКТОРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОЗРАЧНОСТЬ КОРОТКИХ ПРОБНЫХ ИМПУЛЬСОВ

*О. М. Париков, Е. Р. Говоренко*

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

Приводятся результаты численного анализа влияния длительности пробного импульса на характер его эволюции при электромагнитно индуцированной прозрачности. Рассмотрены случаи слабых и мощных входных пробных импульсов. Показано, что режим слабого пробного излучения наиболее благоприятен для формирования коротких пробных импульсов длительностью около наносекунды, форма которых незначительно меняется при распространении. Однако пробные импульсы пикосекундного диапазона длительностей испытывают значительные искажения формы и потери энергии. Значительные изменения формы в случае мощного пробного импульса возникают уже при приближении его длительности к одной наносекунде. Это обстоятельство накладывает ограничение на быстродействие перспективных устройств, в основе функционирования которых лежит явление электромагнитно индуцированной прозрачности.

## Введение

Интенсивное изучение оптических явлений, связанное с развитием лазерной техники, привело к обнаружению ряда когерентных эффектов, важных как с теоретической, так и с практической точек зрения. Электромагнитно индуцированная прозрачность (ЭМИП) [1] один из таких эффектов. Исследование ЭМИП способствовало 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]. К настоящему времени в круг сред, в которых наблюдается ЭМИП, входят, например, атомарные и молекулярные газы, твердые тела с редкоземельными примесями [8], полупроводниковые материалы с квантовыми ямами [9], сверхпроводящие структуры [10], метаматериалы [11].

Для применений ЭМИП особый интерес представляет ситуация, когда достаточно короткий импульс пробного излучения пересекает входную поверхность резонансной среды при постоянной интенсивности управляющего поля. Теоретическое изучение такого режима ЭМИП привело к открытию специфической импульсной пары, именуемой адиабатом [12, 13]. Адиабатон представляет собой совокупность пробного импульса и “провала” на плоской вершине интенсивности управляющего поля. В аналитической теории адиабатона для описания отклика среды на световое излучение используется адиабатическое приближение. Влияние неадиабатичности процесса взаимодействия волн на характер эволюции адиабатона исследовалось в работах [14, 15] численными методами.

В ряде работ (см., например [5, 16, 17]) рассматривался линейный режим распространения пробного импульса, т.е. случай столь слабого входного пробного излучения, что его влиянием на управляющее поле можно пренебречь. Аналитическое изучение такого режима, проведенное в работах [18, 19], выявило возможность формирования в среде пробного импульса в виде оптического солитона с медленно изменяющимися параметрами.

В основе явления ЭМИП лежит процесс адиабатического следования, возникновение которого накладывает определённые ограничения на минимальную длительность пробного импульса [20]. В то же время уменьшение длительности пробного импульса благоприятствует увеличению быстродействия устройств, принцип функционирования которых основан на этом явлении. Цель данного сообщения – представить результаты численного изучения влияния длительности пробного импульса на характер его эволюции в присутствии управляющего поля. Мы учитываем неоднородное уширение линий квантовых переходов и не ограничены приближением слабого пробного излучения. Расчёты проводились для  $\Lambda$ -схемы неоднородно уширенных переходов между вырожденными энергетическими уровнями  $^3P_0$ ,  $^3P_2$ ,  $^3P_1^0$  изотопа  $^{208}\text{Pb}$ , в парах которого наблюдалось ЭМИП поляризованных по кругу лазерных полей [21].

## Постановка краевой задачи

Рассмотрим  $\Lambda$ -схему из невырожденного ( $J=0$ ) нижнего, пятикратно вырожденного ( $J=2$ ) среднего и трёхкратно вырожденного ( $J=1$ ) верхнего уровней. Такая схема образуется, например, уровнями  $^3P_0$ ,  $^3P_2$ ,  $^3P_1^0$  изотопа  $^{208}\text{Pb}$ , или изотопов  $^{118}\text{Sn}$  и  $^{120}\text{Sn}$ . Пусть  $\square_k$  ( $k=1, 2 \dots 9$ ) – ортонормированный базис из общих собственных функций операторов энергии, момента импульса и его проекции на ось  $z$  для изолированного атома, соответствующих нижнему ( $k=1$ ,  $M=0$ ), верхнему ( $k=2,3,4$ ,  $M=-1,0,1$ ) и среднему ( $k=5,6, \dots 9$ ,  $M=-2,-1,0,1,2$ ) уровням. Пусть  $D_1$  и  $D_2$  – приведённые электродипольные моменты переходов  $J=0 \rightarrow J=1$  и  $J=2 \rightarrow J=1$  соответственно, а  $\omega_1$  и  $\omega_2$  ( $\omega_1 > \omega_2$ ) – 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  $\omega'_1$  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

$$\mathbf{E} = \text{Re} \sum_{l=1}^2 \mu_l (\mathbf{e}_+ f_l + \mathbf{e}_- g_l) \exp[i(\omega_l t - k_l z)], \quad (1)$$

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  $t$ ,  $k_l = \omega_l / c$ .

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  $c_l$  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  $w$

$$s = z/z_0, \quad w = (t - z/c) / T_1, \quad z_0 = 3\hbar c / (2\pi N |D_1|^2 T_1 \omega_1), \quad (2)$$

где  $N$  – концентрация атомов. Используя уравнения Максвелла и Шредингера получим в приближении медленных амплитуд следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_2^* \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})^2] d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial f_2}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_4^* c_9 + c_2^* c_7) \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})^2] d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial g_1}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_4^* \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})^2] d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial g_2}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_2^* c_5 + c_4^* c_7) \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})^2] d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial c_1}{\partial w} &= -i(f_1 c_2 - g_1 c_4), & \frac{\partial c_2}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_2 &= -\frac{i}{4}(f_1^* c_1 + g_2^* c_5 - f_2^* c_7) - \gamma c_2, \\ \frac{\partial c_4}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_4 &= \frac{i}{4}(g_1^* c_1 - g_2^* c_7 + f_2^* c_9) - \gamma c_4, & \frac{\partial c_5}{\partial w} + i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_5 &= -ig_2 c_2, \\ \frac{\partial c_7}{\partial w} + i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_7 &= \frac{i}{6}(f_2 c_2 - g_2 c_4), & \frac{\partial c_9}{\partial w} + i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_9 &= -if_2 c_4, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\varepsilon_1 = T_1(\omega_1' - \omega_1), \quad \beta = \omega_2 / \omega_1, \quad \xi = 0.75 \beta |D_1 / D_2|^2. \quad (4)$$

Ввиду правил 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 (3). Учёт доплеровского уширения линий квантовых переходов привёл к появлению интегралов в первых четырех уравнениях системы (3). 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  ${}^3P_1^0$ .

Для описания поляризации излучений используются параметры  $a_l$ ,  $\alpha_l$ ,  $\gamma_l$  эллипса поляризации пробного ( $l = 1$ ) и управляющего ( $l = 2$ ) полей. Здесь  $a_l$  – большая полуось эллипса, измеренная в единицах  $\mu_l$ ,  $\alpha_l$  – угол её наклона к оси  $x$ ,  $\gamma_l$  – параметр сжатия ( $a_l \geq 0$ ,  $0 \leq \alpha_l < \pi$ ,  $-1 \leq \gamma_l \leq +1$  [22]). Величина  $|\gamma_l|$  определяет отношение малой оси эллипса к его большой оси. При  $0 < \gamma_l \leq +1$  ( $-1 \leq \gamma_l < 0$ ) поляризация эллиптическая правая (левая), при  $\gamma_l = 0$  поляризация линейная.

Выбирая момент времени  $w = 0$  в качестве начального, мы предполагаем, что в этот момент все атомы находятся на нижнем энергетическом уровне. Граничные условия, описывающие пробное излучение на входной поверхности  $s=0$  резонансной среды, выбирались в вид

$$\alpha_1 = 0.5, \quad a_1 = a_{10} \operatorname{sech}[(w - w_0)/\tau_1], \quad \gamma_1 = 0 \quad (5)$$

а входное поле контролирующего излучения задавалось соотношениями

$$\alpha_2 = 0.5, \quad a_2 = 7, \quad \gamma_2 = 0, \quad (6)$$

где  $a_{10}$ , – постоянная величина.

Равенства (5) описывают входной колоколообразный импульс пробного излучения, длительность которого по уровню 0.5 пикового значения интенсивности составляет  $1.76 \tau_1$  единиц в шкале времени  $w$ . Этот импульс линейно поляризован под углом около  $30^\circ$  к оси  $x$  и его вершина пересекает входную поверхность в момент времени  $w_0$ . Равенства (6) описывают входное управляющее излучение, интенсивность которого остается постоянной пока пробный импульс пересекает входную поверхность. Направления линейных поляризаций входных пробного и контролирующего полей совпадают.

Расчёты проводились для  $\Lambda$ -схемы, образуемой уровнями  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_1^0$  изотопа  ${}^{208}\text{Pb}$ . Согласно [23] для выбранных переходов  ${}^{208}\text{Pb}$  в формулах (3) и (4)  $\beta = 0.7$ ,  $\xi = 2.11$  и (при  $T = 900 \div 1000$  К)  $\gamma = 1.5 \cdot 10^{-2}$ . В случае  $T = 950$  К имеем  $T_1 = 1.63 \cdot 10^{-10}$  с. Выбирая для оценок насыщенные пары  ${}^{208}\text{Pb}$  и используя данные [24] находим при той же температуре  $N = 3.4 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ,  $z_0 = 0.03$  см. Величина  $z_0$  сильно зависит от температуры. Так  $z_0 = 0.1$  см при 900 К и  $z_0 = 0.01$  см при 1000 К. Величина  $T_1$ , напротив, зависит от температуры слабо, уменьшаясь при таком её увеличении примерно на 5%. Согласно (2) величины  $T_1$  и  $z_0$  служат множителями при переходе от безразмерных независимых переменных  $w$  и  $s$  к размерным переменным  $t$  и  $z$ . Обсуждая результаты расчётов в следующих разделах мы при переходе от безразмерного времени  $w$  к размерному времени  $t$  полагаем, что  $T_1 = 1.63 \cdot 10^{-10}$  с.

Ниже используются безразмерные интенсивности  $I_l$  – плотности потока энергии пробного ( $l = 1$ ) и управляющего ( $l = 2$ ) полей, измеряемые в единицах  $c\mu_l^2/(8\pi)$ . Пропускание  $Tr$  пробного излучения 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. Размерные интенсивности  $\bar{I}_l$  в диапазоне температур 900 – 1000 К можно определить по формуле  $\bar{I}_l = 1.3I_l$ .

Результаты расчётов

а). Рассмотрим случай линейно поляризованных в одном направлении входных полей пробного и управляющего излучений, положив в (5) и (6)  $a_{10} = 0.22$ . Выбор значений величин  $a_{10}$  относится к случаю слабого входного пробного импульса, пиковое значение интенсивности которого примерно 300 раз меньше интенсивности входного управляющего поля ( $65 \text{ Вт/см}^2$  и  $20 \text{ кВт/см}^2$  соответственно). Варьируемым параметром является длительность входного пробного импульса  $\tau_1$ , значения которого принимались равными 5.0, 1.0, 0.5, 0.2 и 0.1. Крайние значения набора этих величин соответствуют размерным длительностям около 1.5 нс и 600 пс (по уровню половины максимальной интенсивности).

На рис. 1, а-г представлены зависимости от  $w$  величин  $I_1$  и  $I_2$  для нескольких фиксированных значений нормированного расстояния  $s$  при  $\tau_1 = 5$  (1.5 нс) и  $\tau_1 = 1$  (300 пс). Ради удобства величины  $w_0$  выбирались разными:  $w_0 = 20$  при  $\tau_1 = 5$  и  $w_0 = 10$  при  $\tau_1 = 1$ . Кроме того масштаб измерения величины  $I_2$  на упомянутых рисунках вдвое мельче масштаба измерения величины  $I_1$ . Согласно расчётам при  $\tau_1 = 5$  пробный импульс после незначительной начальной перестройки распространяется в среде практически без изменения формы и пикового значения (толстые линии  $I$  на рис. 1, б-г). Скорость его распространения (здесь и далее определяемая как скорость перемещения точки максимальной интенсивности) равна примерно  $c / 20$ .

При  $\tau_1 = 1$  эволюция пробного поля в среде носит существенно другой характер (тонкие линии  $I$  на рис. 2, б-г). Пробное поле распадается на головной импульс (крайний левый импульс на рис. 2, б-г) и следующий за ним затухающий цуг мелких импульсов. Пиковое значение интенсивности головного импульса быстро уменьшается с ростом расстояния  $s$ , а его длительность непрерывно увеличивается. Так на расстояниях  $s = 260$  последняя близка к 1 нс, что примерно в 3 раза больше, чем длительность входного пробного импульса. Продолжительность всего цуга импульсов, описываемого тонкой кривой  $I$  на рис. 2, в, составляет 30 единиц времени  $w$  (5 нс). Цуг мелких импульсов, сопровождающих головной импульс, подобен цугу импульсов затухающих оптических нутаций при однофотонном резонансе [25].

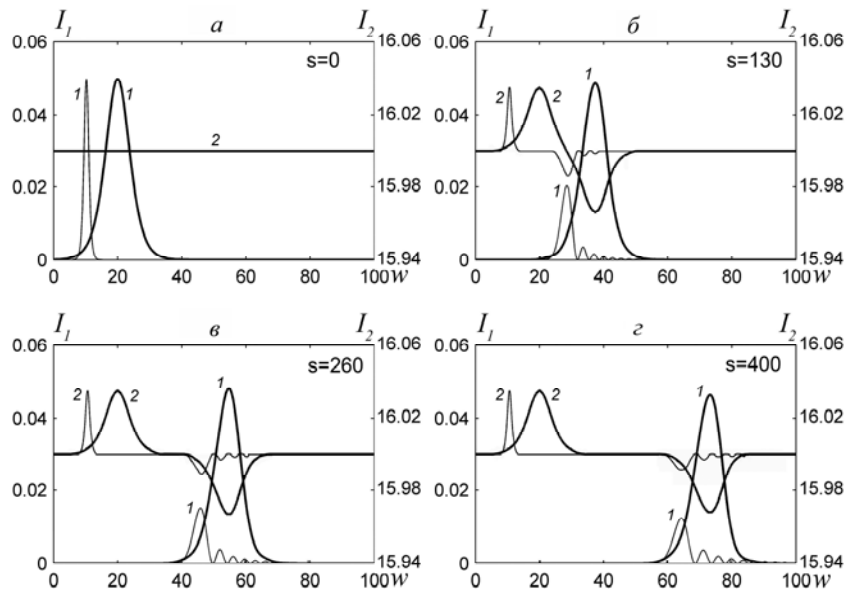


Рис. 1 Эволюция интенсивностей: (1) пробный импульс, (2) контролирующее поле при  $\tau_1 = 5$  (толстые линии) и  $\tau_1 = 1$  (тонкие линии)



Возникновение нутаций служит характерным признаком нестационарности взаимодействия излучения со средой. Отметим, что скорость распространения головного импульса при  $\tau_1 = 1$  такая же (с расхождением менее одного процента), как скорость распространения пробного импульса для случая, когда  $\tau_1 = 5$ .

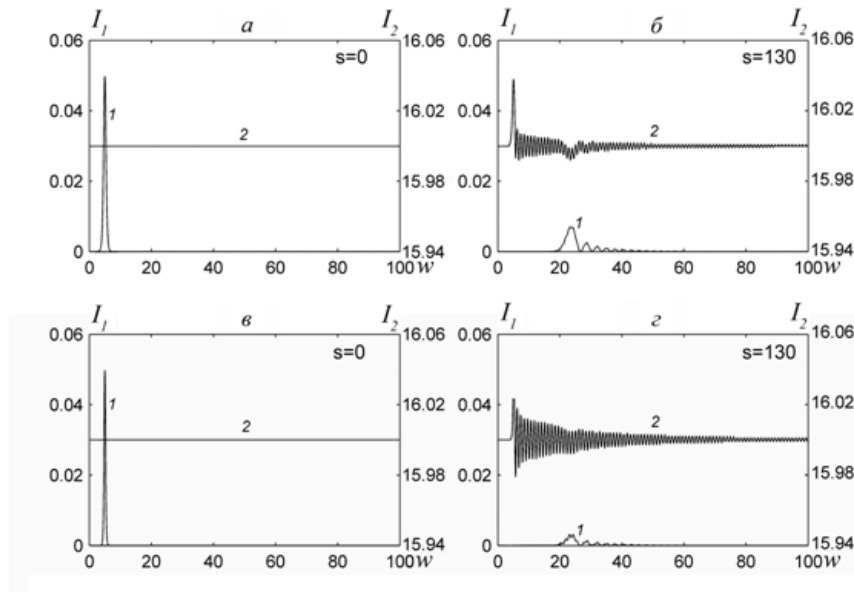


Рис. 2 Эволюция интенсивностей при  $\tau_1 = 0.5$  (а,б) и  $\tau_1 = 0.3$  (в,г): 1 – пробный импульс, 2 – контролирующее поле

Эволюция интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  при  $\tau_1 = 0.5$  (150 пс) и  $\tau_1 = 0.3$  (90 пс) показана на рис. 2, а,б и рис. 2, в,г соответственно для  $s = 0$  и  $s = 130$ . Сравнение кривых  $I$  на рис. 1 и рис. 2 показывает, что искажение формы огибающей пробного импульса при распространении в среде существенно увеличивается с уменьшением длительности  $\tau_1$ . С уменьшением  $\tau_1$  также существенно увеличивается скорость поглощения пробного импульса средой. Это видно при сравнении кривых  $I$  для  $s = 130$  на рис. 1, б и рис. 2, б,г.

Зависимость пропускания  $Tr$  от  $s$  для нескольких значений длительности  $\tau_1$  представлена на рис. 3, а. Согласно этому рисунку величина  $Tr$  заметно уменьшается с уменьшением  $\tau_1$ . Отметим, что идеальное протекание явления ЭМИП имеет место в случае, когда верхние состояния  $\Lambda$ -схемы (в нашем случае это уровни 2 и 4) остаются незаселёнными в течении всего процесса взаимодействия пробного и контролирующего излучений[1]. Зависимость от времени суммарной населённости  $\rho_{22} + \rho_{44}$  уровней 2 и 4 при  $\tau_1 = 5$  и  $\tau_1 = 0.5$  на расстоянии  $s = 60$  представлена на рис. 3, б. Согласно рис. 3, б пиковое значение величины  $\rho_{22} + \rho_{44}$  при  $\tau_1 = 0.5$  более чем в два раза больше, чем при  $\tau_1 = 5$ . Если принять во внимание, что энергия входного пробного импульса при  $\tau_1 = 0.5$  в десять раз меньше энергии этого импульса при  $\tau_1 = 5$ , то можно заключить, что с уменьшением длительности пробного импульса эффект ЭМИП теряет свои главные черты.

Следует отметить, что при малых  $\tau_1$  эволюция интенсивности контролирующего излучения отличается от эволюции этого излучения при больших  $\tau_1$ . В случае  $\tau_1 = 5$  и  $\tau_1 = 1$  кривые 2 на рис. 1, б-г описывают распространение "горба" и "провала". Однако при  $\tau_1 = 0.5$  и  $\tau_1 = 0.3$  (кривые 2 на рис. 2, б,г) "провал" заменяется длинным хвостом релаксационных колебаний. Такое поведение интенсивности контролирующего поля не типично для адиабатона ЭМИП [12].

Зависимость интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  от  $w$  при нескольких фиксированных расстояниях  $s$  для  $\tau_1 = 0.1$  (30 пс) представлена на рис. 4. Следует отметить, что безразмерное расстояние  $s = 1$  соответствует по порядку величины размерному расстоянию, на котором интенсивность пробного импульса убывает в  $e$  раз при отсутствии контролирующего поля. Кривые  $I$  на рис. 4, б-г свидетельствуют о том, что входной пробный импульс разрушается в среде, пройдя всего несколько единиц безразмерного расстояния  $s$ . Следовательно явление ЭМИП не создает благоприятных условий для распространения столь короткого пробного импульса. Кривые, описывающие величину  $I_2$  (кривые 2 на рис. 4), показывают, что ”провал” на плоской вершине контролирующего импульса не возникает, а вместо него контролирующее интенсивность контролирующего поля испытывает слабо затухающие осцилляции.

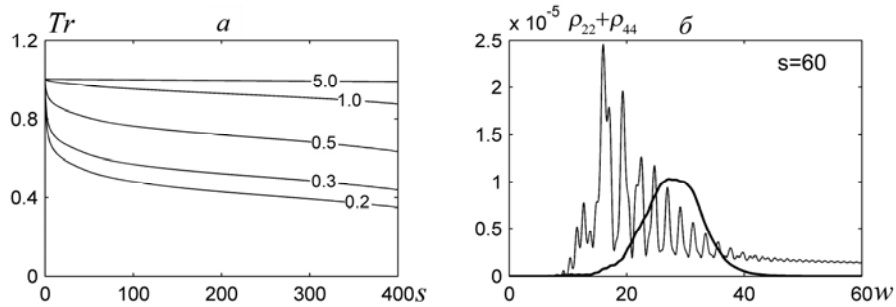


Рис. 3 Зависимость  $Tr$  от расстояния  $s$ : числа на линиях – значения  $\tau_1$  (а); эволюция суммарной заселенности верхних уровней  $\Lambda$ -схемы при  $\tau_1 = 5$  (толстые линии) и  $\tau_1 = 0.5$  (тонкие линии)

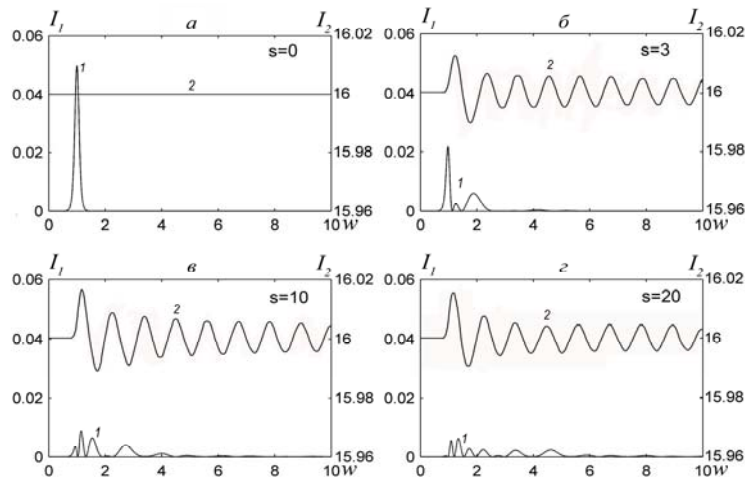


Рис. 4 Эволюция интенсивностей при  $\tau_1 = 0.1$ : 1 – пробный импульс, 2 – контролирующий импульс

**б).** Сейчас представим результаты расчётов для случая, когда во втором из равенств (5) полагается  $a_{10} = 4$ . Такой выбор  $a_{10}$  соответствует случаю мощного входного пробного импульса, пиковое значение интенсивности которого равно значению интенсивности входного

контролирующего поля ( $20 \text{ кВт/см}^2$ ). Значение величины  $\tau_1$  полагалось равным 5.0, 1.0, 0.5, 0.3. Зависимость интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  для нескольких фиксированных значений расстояния  $s$  в случаях  $\tau_1 = 5$  (1.5 нс) и  $\tau_1 = 1$  (300 пс) показана на рис. 5. Значения  $w_0$  выбирались следующим образом:  $w_0 = 20$  при  $\tau_1 = 5$  и  $w_0 = 10$  при  $\tau_1 = 1$ . Согласно рис. 5 форма огибающей пробного импульса значительно искажается по мере распространения пробного излучения в среде даже в случае, когда входной пробный импульс имеет длительность  $\tau_1 = 5$  (толстые линии 1 на рис. 5). Крутизна переднего фронта пробного импульса убывает с ростом  $s$ , а крутизна заднего фронта при этом возрастает. Длительность пробного импульса возрастает в два раза на расстоянии  $s = 400$ . Сравнение с поведением толстых линий на рис. 1 показывают, что ситуация сильного пробного поля менее благоприятна с точки зрения сохранения формы пробного импульса в среде, чем ситуация слабого пробного поля.

Уменьшение  $\tau_1$  приводит к дополнительным искажениям формы огибающей пробного импульса при его распространении. Это следует из сравнения тонких и толстых линий на рис. 5. Ситуация качественно идентична той, что имела место в расчётах пункта а): пробное поле распадается на главный импульс и сопровождающего его последовательность более мелких импульсов. Вид кривых 2 на рис. 5, описывающих эволюцию контролирующего поля подобен виду кривых 2 на рис. 1 и поэтому здесь не обсуждается.

Эволюция интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  для  $\tau_1 = 0.5$  (150 пс) и  $\tau_1 = 0.3$  (90 пс) представлена на рис. 6 а,б и 6, в,г соответственно в виде зависимости этих величин от  $w$  для  $s = 0$  и  $s = 130$ . Сравнение кривых на рис. 2 и рис. 6 показывает, что степень искажения огибающей пробного импульса в среде примерно такая же, как и в случае слабого входного пробного импульса. Формы огибающих контролирующего поля (кривые 2 на рис. 2 и рис. 6) для случаев слабого и мощного пробного импульсов качественно идентичны. Но величина нутационных колебаний интенсивности контролирующего излучения в случае мощного пробного импульса значительно больше, чем в случае слабого. (Масштаб измерения  $I_2$  на рис. 6 в 250 раз мельче, чем на рис. 2)

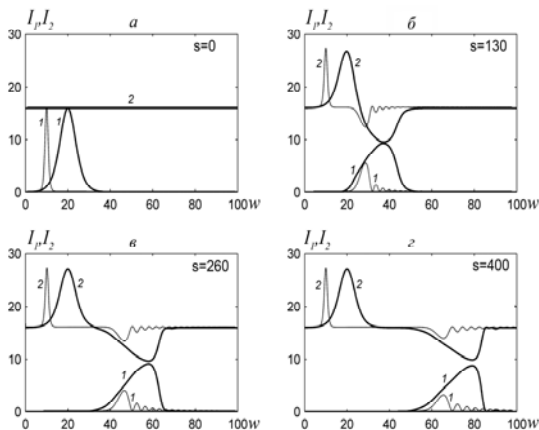


Рис. 5 Эволюция интенсивностей: (1) пробный импульс, (2) контролирующее поле при  $\tau_1 = 5$  (толстые линии) and  $\tau_1 = 1$  (тонкие линии)

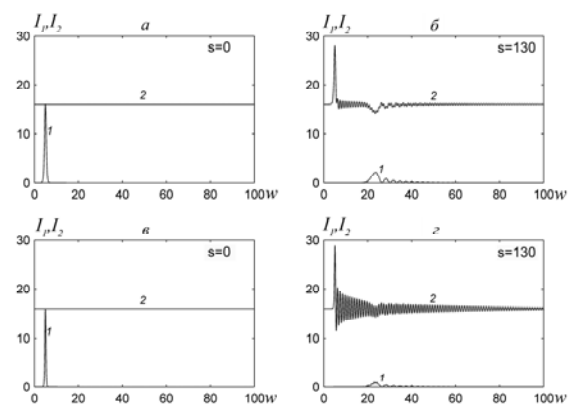


Рис. 6 Эволюция интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  при  $\tau_1 = 0.5$  (а,б) и  $\tau_1 = 0.3$  (в,г): 1 – пробный импульс, 2 – контролирующее поле

Отметим, что зависимость пропускания  $Tr$  от длительности  $\tau_1$  в случае мощного пробного импульса практически такая же, как и в случае слабого пробного излучения. Ординаты кривых, описывающих зависимость  $Tr$  от  $s$  для мощного пробного импульса, отличаются от

соответствующих кривых в случае слабого пробного импульса (рис. 3, *a*) на всего на несколько процентов.

## Заключение

Представлены результаты численного анализа влияния длительности входного пробного импульса на характер протекания явления ЭМИП. Исследованы случаи слабого входного пробного импульса, пиковая интенсивность которого значительно меньше интенсивности контролирующего излучения, и мощного входного пробного импульса, пиковая интенсивность которого сравнима с интенсивностью контролирующего излучения.

Представленные результаты показывают, что случай слабого входного пробного импульса благоприятнее с точки зрения сохранения формы огибающей пробного излучения при его распространении в среде. Но даже в этом случае только пробные импульсы с длительностью более 1 нс распространяются без заметной деформации огибающей. При меньших длительностях колоколообразный входной пробный импульс распадается в среде на главный импульс и следующий за ним цуг мелких субимпульсов. Пиковое значение интенсивности пробного импульса при этом быстро падает с ростом пройденного импульсом расстояния, а его длительность непрерывно нарастает. В случае пикосекундных входных пробных импульсов явление ЭМИП не способно создать условия для распространения незатухающих в среде пробных импульсов с сохраняющейся формой огибающих. В случае мощного контролирующего поля ситуация ухудшается: значительное искажение формы огибающих пробного импульса происходят даже тогда, когда длительность входного пробного импульса превышает 2 нс.

Представленная нами теория учитывает неоднородное доплеровское уширение линий квантовых переходов, что существенно для описания явления ЭМИП в газах при комнатных и больших температурах. В этой связи следует отметить теоретическую работу [26], в которой была предсказана возможность распространения пробных импульсов с неизменной формой огибающих в ультрахолодных газах, когда влияние неоднородного уширения пренебрежимо мало.

## Литература

1. S.E. Harris // *Phys. Today*. 1997. Vol.50. № 7. P.36.
2. M.D. Lukin // *Rev. Mod. Phys.* 2003. Vol.75, №2. P.457.
3. L.-M. Duan, M.D. Lukin, J.I. Cirac, et al. // *Nature (London)*. 2001. Vol. 414. P.413.
4. A. Sinara // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol.97. №25. P. 253601.
5. M. Fleischhauer, A. Imamoglu, J.P. Marangos // *Rev. Mod. Phys.* 2005. Vol.77. №2. P. 633.
6. M. Martinelly, P. Valente, H. Failache, et al. // *Phys. Rev. A.* 2004. Vol.69. P.043809.
7. A. Gordon, S. Micalizio, F. Levi // *Phys. Rev. A.* 2002. Vol.66. P. 063807.
8. B.S. Ham, P.R. Hemmer, M.S. Shahriar // *Opt. Commun.* 1997. Vol.144. №4-6. P. 227.
9. D.E. Nikonov, A. Imamoglu, M.O. Scully // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol.59. P. 12212.
10. A.A. Abdumalikov, O. Astafiev, A.M. Zagoskin, et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104. P. 193601.
11. P. Tassin, L. Zhang, T. Koschny, et al. // *Opt. Express.* 2009. Vol.17. P. 5595.
12. R. Grobe, F.T. Hioe, J.H. Eberly // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol.73. № 24. P. 3183.
13. R.N. Shakhmuratov, J. Odeurs // *Phys. Rev. A.* 2006. Vol.74. P. 043807.
14. V.V. Kozlov, E.B. Kozlova // *Opt. Commun.* 2009. Vol.282. №5. P. 892.
15. O.M. Паршков, A.B. Волков // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 113. №4. С.460.
16. R. Buffa, S. Cavalieri, E. Sali, et al. // *Phys. Rev. A.* 2007. Vol.76. 053818.
17. P.R. Berman, Raymond Ooi // *Phys. Rev. A.* 2012. Vol. 86. P. 053812.
18. Huang Guoxiang, L. Deng, M.G. Payne // *Phys Rev. E.* 2005. Vol.72. 016617.
19. Yang Chen, Zhengyang Bai, Guoxiang Huang // *Phys. Rev.A.* 2014. Vol.89. P. 023835.
20. J.R. Kuklinski, U. Gaubatz, F.T. Hioe, et al. // *Phys. Rev. A.* 1989. Vol.40. №11. P. 6741.
21. A. Kasapi, Jain Maneesh, G.Y. Yin, et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol.74. № 13. P. 2447.
22. М. Борн, Э. Вольф Основы оптики. М.: Наука, 1970. -855 с.
23. R.L. DeZafra, A. Marshall // *Phys. Rev.* 1968. Vol.170. №1. P. 28.
24. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Наука, 1991. 1232 с.
25. В.М.Акулин, Н.В.Карлов Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. -312 с.
26. Chen Yang, Bai Zhengyang, and Huang Guoxiang // *Phys. Rev. A.* 2014. Vol. 89. P.023835.

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

## НОВАЯ ФУНКЦИЯ ДЛЯ ЛИНЕЙНОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ ЧАСТОТ ПРИ АНАЛИЗЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ БИОМОЛЕКУЛ: ГИПОКСАНТИН, ПОРФИН

В.В. Нечаев<sup>1</sup>, Е.А. Пискунова<sup>1</sup>, К.В. Березин<sup>2</sup>*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.<sup>1</sup>, Саратов  
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского<sup>2</sup>, Саратов*

Методом B3LYP /6-311++G(d,p) выполнены квантово-механические расчеты 1187 гармонических частот колебаний для 88 соединений. Показано, что средняя абсолютная ошибка для масштабированных значений волновых чисел, вычисленных в гармоническом приближении, для гипоксантина равна  $\sim 12 \text{ см}^{-1}$  и порфина  $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ .

## Введение

Точное определение частот колебаний с использованием вычислительной квантовой химии имеет важное значение для многих научных областей. Например, вычисленные частоты могут использоваться при определении молекулярных структур, а также внутримолекулярных и межмолекулярных сил [1].

Развитие теории функционала плотности (DFT) позволяет выполнять анализ нормальных координат для умеренно больших биомолекул. Применение метода DFT/B3LYP для расчета больших низкосимметричных молекулярных систем приводит к завышению (не более 7%) значений колебательных частот. Так как в теории функционала плотности динамическая электронная корреляция учитывается введением в модельный функционал полной энергии обменно-корреляционного функционала, завышение обусловлено пренебрежением ангармоничностью. Поэтому для более точной интерпретации колебательных спектров необходимо либо вычислить ангармонические поправки, либо эмпирически скорректировать частоты, рассчитанные в рамках квантово-механических методов.

Для расчета в ангармоническом приближении требуются силовые постоянные высоких порядков (например, кубические и квартичные) и параметры барьеров для внутреннего вращения. Эти данные часто отсутствуют или являются недоступными. Подходы, основанные на теории возмущений, развитые для малых молекул, могут дать точные значения ангармонических колебательных частот при условии, что на них незначительно влияют резонансы Ферми.

Для больших молекулярных систем высоки вычислительные затраты, связанные с таким подходом, так как для таких расчетов требуются аналитические значения, как минимум, третьих производных от полной энергии молекулы. В связи с этим, для получения более точных значений частот колебаний в сложных молекулярных системах принято использовать различные схемы процедуры масштабирования силовых полей и частот фундаментальных колебаний.

Цель настоящей работы — получение коэффициентов функции линейного масштабирования на основе квантово-механических расчетов проведенных в базисе 6-311++G\*\* и проверка полученных результатов на примере молекул порфина и гипоксантина.

## Методика

Недавние исследования [2] показали, что отношение между экспериментальными частотами и частотами, полученными с помощью приближения DFT, является линейной функцией вычисленных частот.

$$\nu_{\text{экс}} / \nu_{\text{выч}} = a \nu_{\text{выч}} + b, \quad (1)$$

где  $\nu_{\text{экс}}$ ,  $\nu_{\text{выч}}$  — экспериментальная и вычисленные частоты,  $a$  и  $b$  — коэффициенты, которые необходимо рассчитать.

Коэффициенты масштабирования  $a$  и  $b$  впервые были получены в работе [2] для базиса 6-311+G\*\*, при расчете использовался ряд как органических, так и неорганических соединений.



Для биологических молекул характерно образование водородных связей, поэтому при квантово-механическом расчете Н-комплексов необходимо использовать диффузные функции, в противном случае геометрия и энергетика молекулы воспроизводятся некорректно.

Так как значения  $a$  и  $b$  зависят от базисного набора и типа обменно-корреляционного функционала, то при переходе к базису 6-311++G(d,p) эти коэффициенты должны быть определены снова.

Для того чтобы определить оптимальную масштабирующую функцию важно создать надежную базу данных экспериментальных значений. База данных в настоящей работе составлена из 88 органических соединений и их изотопмеров, состоящих из атомов первого и второго периода, для которых отнесения надежно установлены. Присутствие в соединении тяжелых атомов приводит к завышению длин связи и занижению частот колебаний, поэтому для расчета таких молекул целесообразно создавать отдельную базу для получения более точной линейной масштабирующей функции. Стоит отметить, что экспериментальные значения, использовавшиеся в базе данных, были взяты для соединений находящихся исключительно в газовой фазе. Метод линейного масштабирования прогнозирует колебательные волновые числа с высокой точностью и применим к любым соединений, за исключением тех в которых является значительным влияние дисперсионных сил [1]

Цель настоящей работы — получение коэффициентов линейного масштабирования  $a$  и  $b$  на основе расчетов проведенных в базисе 6-311++G\*\* и проверка новой масштабирующей функции на примере молекул порфина и гипоксантина.

## Результаты и обсуждение

Ранее были получены коэффициенты линейного масштабирования (1) с помощью которых определены частот порфина, методом B3LYP 6-31G(d) [4]. Новые значения коэффициентов  $a$  и  $b$  были получены в результате обработки 1187 частот, рассчитанных в базисе 6-311++G(d, p), методом наименьших квадратов.

Графическое представление линейной функции (1) представлено на рис. 1.

Экспериментальные значения частот молекулы порфина были взяты из работ [5, 6]. Масштабирование рассчитанных частот проводилось с помощью  $a$  и  $b$  равных  $-8,19 \cdot 10^{-6}$  см и 0,98994 соответственно.

Сравнение теоретических частот, полученных методом линейного масштабирования в приближении DFT/B3LYP, с экспериментальными частотами колебаний показывает, что среднее абсолютное отклонение для молекулы порфина не превышает  $7 \text{ см}^{-1}$ . Это значение сопоставимо с результатами, полученными в работе [4].

Для проверки точности предсказаний данная методика была применена также для анализа колебательного спектра молекулы гипоксантина. Гипоксантин является продуктом спонтанного дезаминирования аденина, ввиду того, что по структуре он похож на гуанин, такое дезаминирование может привести к ошибке в транскрипции или репликации.

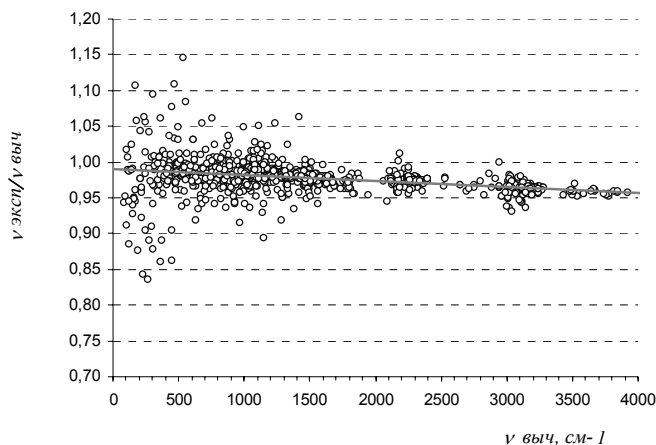


Рис. 1 Зависимость отношения экспериментальных частот к вычисленным от значений вычисленных частот для базисного набора 6-311++G(d,p)

Экспериментальные значения частот колебаний для молекулы гипоксантина взяты из работы [3], где исследование его ИК-спектра поглощения проводилось в низкотемпературной аргоновой матрице. Преимуществом такого подхода является то, что твердые пленки из инертных газов прозрачны в широком диапазоне длин волн, что позволяет изучать изолируемые молекулы с помощью ИК- и УФ-спектроскопии. Это необходимо для полного описания колебаний биологических молекул, так в этом случае исключается влияние межмолекулярного взаимодействия. В ходе изучения таутомеров гипоксантина в работе [3] было выявлено восемь стабильных оксо-форм и четыре гидроксо-формы. В настоящей работе мы рассматриваем только две наиболее стабильные оксо-формы N1H-N7H и N1H-N9H. Для анализа полученных результатов используются также данные ангармонического расчета N1H-N9H таутомера гипоксантина, полученные в работе [8]. Молекулярная структура двух таутомеров гипоксантина показана на рис. 2.

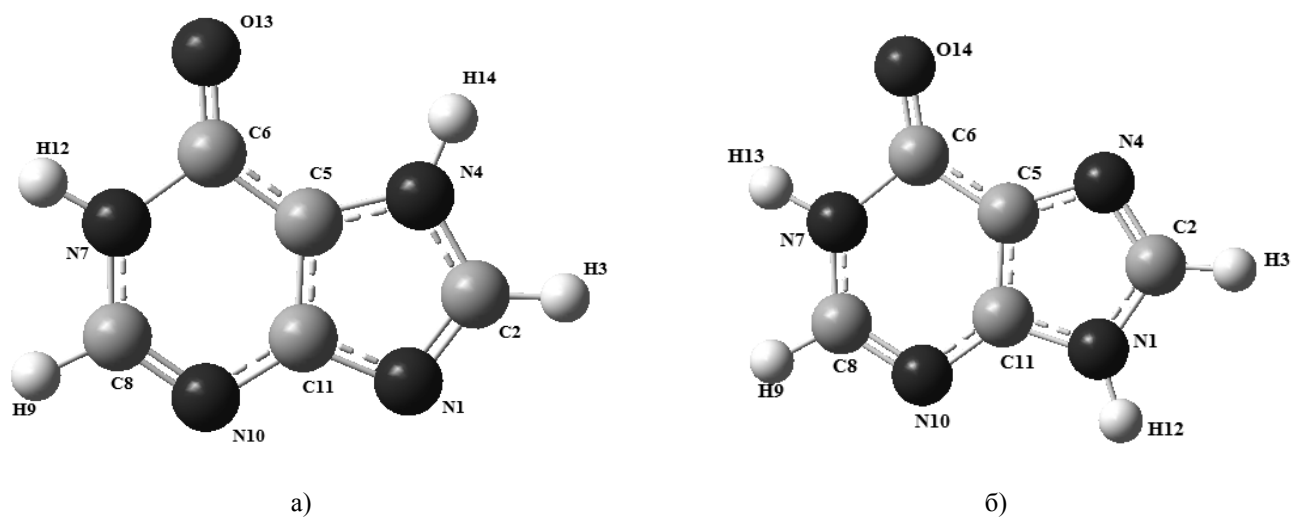


Рис. 2 Молекулярная структура гипоксантина а) N1H-N7H таутомер, б) N1H-N9H таутомер

Результаты расчета частот колебаний таутомеров гипоксантина с помощью программы Gaussian03 приведены в таблице 1. В ходе анализа полученных результатов было выявлено, что наибольшее отклонение (в сторону повышения) рассчитанных частот от экспериментальных значений для N1H-N7H таутомера гипоксантина равно  $36 \text{ см}^{-1}$ , а среднее абсолютное отклонение не превышает  $12 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичный результат получен и в случае N1H-N9H таутомера (максимальное отклонение  $31 \text{ см}^{-1}$ ). Для сравнения: среднее абсолютное отклонение значений, полученных в прямом ангармоническом расчете равно  $11 \text{ см}^{-1}$ . Из чего следует, что метод линейного масштабирования позволяет получить результаты сопоставимые по точности значениями, вычисленными в ангармоническом приближении, однако вычислительные затраты такого метода гораздо на два порядка ниже, чем при ангармоническом расчете.

## Заключение

Методом B3LYP /6-311++G(d,p) выполнены квантово-механические расчеты 1187 гармонических частот колебаний для 88 соединений, которые были использованы для нахождения коэффициентов линейной масштабирующей функции.

Показано, что средняя абсолютная ошибка для масштабированных значений волновых чисел, вычисленных в гармоническом приближении, для гипоксантина равна  $\sim 12 \text{ см}^{-1}$  и порфина  $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ . Полученные коэффициенты могут быть использованы при описании спектральных и

термодинамических свойств комплексов с водородными связями сложных биологических молекул.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №14-12-00275 и Саратовского Государственного университета.

Таблица 1.  
Экспериментальные и рассчитанные (DFT/6-311++G(d,p)) частоты для N1H-N7H и N1H-N9H таутомеров гипоксантина

N1H-N7H форма гипоксантина		N1H-N9H форма гипоксантина		
Рассчитанные частоты (1), см <sup>-1</sup>	Экспериментальные [3] частоты колебаний, см <sup>-1</sup>	Рассчитанные частоты (1), см <sup>-1</sup>	Ангармонические частоты [4] колебаний, см <sup>-1</sup>	Экспериментальные [3] частоты колебаний, см <sup>-1</sup>
3496	3479	3496	3475	3465
3451	3431	3448	3421	3428
3125	-	3125	3120	-
3058	3053	3063	3051	-
1724	1728	1750	1755	1753/1742
1595	1596	1586	1590	1608
1515	1533	1551	1549	1556
1503	1501	1488	1494	1472
1428	1437	1444	1441	1424
1404	1388	1400	1398	1400
1378	1381	1370	1367	1342
1368	1372	1340	1336	1338
1316	1326	1323	1329	1332
1263	1282	1266	1265	-
1176	1186	1163	1162	1173
1097	1084	1113	1110	1100
1074	1062	1055	1048	-
1055	1055	1036	1032	1049
943	925	931	932	919
910	892	916	911	906
884	859	886	887	877
844	837	821	813	808
765	729	771	766	786
725	720	717	709	701
698	693	688	689	687
657	659	658	650	663
620	604	639	635	624
604	577	599	599	581
549	555	559	524	560
541	535	530	531	529
515	525	517	501	510
508	483	502	503	-
303	-	319	318	-
268	-	263	262	-
188	-	199	202	-
153	-	147	149	-

**Приложение.** Список молекул, экспериментальные частоты которых вошли в базу данных для определения коэффициентов линейной масштабирующей функции.

ethylene	C2H4	Этилен
benzene	C6H6	Бензол
phosphine	PH3	Фосфин
boron trifluoride	BF3	Трифторид бора
water	H2O	Вода
methane	CH4	Метан
silan	SiH4	Силан

silicium tetrafluoride	SiF <sub>4</sub>	Тетрафтор силан
carbon tetrafluoride	CF <sub>4</sub>	Тетрафтор метан
indole	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	Индол
s-triazine	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	S-триазин
anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Антрацен
naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Нафталин
glyoxal	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Глиоксаль
pyrrole	C <sub>4</sub> NH <sub>5</sub>	Пиррол
pyrazole	C <sub>4</sub> NH <sub>4</sub>	Пиразол
furan	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	Фуран
trans-1,3-butadiene	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Транс-1,3-бутадиен
propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Пропан
acetic acid	CH <sub>3</sub> -COOH	Уксусная кислота
acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ацетилен
propyne	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Пропин
formaldehyde	CH <sub>2</sub> O	Формальдегид
Formic acid	HCOOH	Муравьиная кислота
Methyl alcohol	CH <sub>3</sub> -OH	Метиловый спирт
Acrolein	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	Акролеин
ethylene oxide	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Окись этилена
methyl formate	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Метилформат
cyclopentanone	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	Циклопентанон
methylamine	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	Метиламин
trans-2-buten	CH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Транс-2-бутен
1,2,5-oxadiazole	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	1,2,5-оксадиазол
acetone	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	Ацетон
acetonitrile	CH <sub>3</sub> -CN	Ацетонитрил
acetaldehyde	CH <sub>3</sub> -COH	Ацетальдегид
ethane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Этан
cyclopropane	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Циклопропан
cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Циклогексан
propadiene-1,2	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	Пропадиен-1,2
pyridine	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Пиридин
acetamide	CH <sub>3</sub> -CONH <sub>2</sub>	Ацетамид
N-methylacetamide	CH <sub>3</sub> -CONH-CH <sub>3</sub>	N-метилацетамид
pyridine-N-oxide	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO	N-окись пиридина
o-methylhydroxylamine	CH <sub>3</sub> -O-NH <sub>2</sub>	o-метилгидроксиламин
methoxyacetylene	CH <sub>3</sub> -O-C <sub>2</sub> H	Метоксиацетилен
toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	Толуол
hexatriene	CH <sub>2</sub> -(CH) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	Гексатриен
acryloyl fluoride	CH <sub>2</sub> =CH-COF	Акрилоил фторид

Литература

1. I.M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, et al. // J. Chem. Theory Comput. 2010. Vol. 6. P. 2872–2887.
2. H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol.325. № 4. P. 477–483.
3. R. Ramaekers, G. Maes, L. Adamowicz, et al. // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 560. № 1-3. P. 205-221.
4. К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривохижина // Опт. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С. 398–401.
5. J.G. Radziszewski, M. Nepras, V. Balaji, et al. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. № 39. P. 14254-14260.
6. P.M. Kozłowski, A.A. Jarzecki, P. Pulay, et al. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. № 33. P. 13985-13992.
7. К. В. Березин, В.В. Нечаев // Журнал прикладной спектроскопии. 2004. Т. 71. № 2. С. 152-159.
8. T. Fornaro, M. Biczysko, S. Monti, et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. № 4. P. 10112-10128.

## РЕШЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ *AB INTIO* И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (DFT-методов)

*А.В. Новоселова<sup>1</sup>, М.Л. Чернавина<sup>1</sup>, К.В. Березин<sup>1</sup>, В.И. Березин<sup>1</sup>, К.Н. Дворецкий<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>*Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумского, Саратов*

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 (DFT-методов).

### 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 на основе методов квантовой механики. Однако, традиционные методы расчета колебательных спектров молекул, всегда основывались на использовании классической механики и естественных колебательных координат [2]. Эти координаты являются более наглядными, так как связаны со 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 квантово-механических 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 матриц *NK* и *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  $\vec{R}$ ), 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:

$$A_g(1), B_g(2), A_u(3), B_u(4). \quad (1)$$

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:

$$5A_g + 1B_g + 2A_u + 4B_u. \quad (2)$$

Занумеруем частоты колебаний в типах симметрии:

$$5A_g(\omega_1\omega_2\omega_3\omega_4\omega_5) \quad (3)$$

$$1B_g(\omega_6) \quad (4)$$

$$2A_u(\omega_7\omega_8) \quad (5)$$



$$3B_u(\omega_9, \omega_{10}, \omega_{11}, \omega_{12}) \quad (6)$$

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:

$$\begin{array}{cccccccccccc} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 2 & 3 & 3 & 4 & 4 & 4 & 4 \\ \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 & \omega_4 & \omega_5 & \omega_6 & \omega_7 & \omega_8 & \omega_9 & \omega_{10} & \omega_{11} & \omega_{12} \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 & \mu_4 & \mu_5 & \mu_6 & \mu_7 & \mu_8 & \mu_9 & \mu_{10} & \mu_{11} & \mu_{12} \end{array} \quad (7)$$

Для решения колебательной задачи в естественных координатах дополнительно требуется вычисление матрицы  $B$ -векторов  $\vec{B}$  [2] и формирование матрицы амплитуд декартовых смещений атомов  $\vec{R1}$  с последовательностью частот из  $FM$ . Тип используемых естественных координат задается матрицей  $B$ -векторов. При этом, как показано 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

$$L = B \times R1 = B_x R1_x + B_y R1_y + B_z R1_z \quad (8)$$

и находить матрицу силовых постоянных  $K$  для естественных координат по формуле

$$K = (L^{-1})^T \Lambda L^{-1}. \quad (9)$$

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  $R1$  на основе исходной матрицы  $R$  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 [4-8] 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 при масштабировании. 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 масштабировании, 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 [9-13]. Для этого в [9-13]

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 [9-13] 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  $K$ .

## Литература

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. 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. – 1200 с.
3. К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Киринос и др. Программа расчета эффективных силовых полей молекул. // 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. Yu.N. Panchenko // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 567-568. P. 217-230.
7. Yu.N. Panchenko, G.R. De Mare // J. Mol. Struct. 2002. Vol. 611. P.147-154.
8. М. К. Березин, G. N. Teng, K.V. Berezin, et al. Equivalence indexes on scaling for various types of natural coordinates. // Problems of optical physics and biophotonics. SFM – 2013. ed. G. V. Simonenko, V. V. Tuchin. Saratov: New wind. 2013. Page 141 – 145 (in Russian).
9. K.V. Berezin // Optics and spectroscopy. 2003. Vol. 94. No. 3. P.P. 309-314 (in Russian).
10. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2014. Т. 14. В. 1.С. 41-46.
11. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2014. Т. 14. В. 1. С. 46-53.
12. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, Г.Н. Тен и др. Алгоритмы численного моделирования спектров резонансной флуоресценции молекул при лазерном возбуждении. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 28–37.
13. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, Г.Н. Тен и др. Постановка и алгоритмизация обратной электронно-колебательной задачи на основе спектров резонансной флуоресценции. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 43–51.

## РЕШЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ *AB INITIO* И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (DFT-МЕТОДОВ)

*А.В. Новоселова, М.Л. Чернавина, В.И.Березин*

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

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 (DFT-методов).

## 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 на основе методов квантовой механики. Однако, традиционные методы расчета колебательных спектров молекул, всегда основывались на использовании классической механики и естественных колебательных координат [2]. Эти координаты являются более наглядными, так как связаны со 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 квантово-механических 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 матриц НК и FM в исходных данных.

## Формирование матриц НК и FM в исходных данных программы

Матрица нормальных координат НК или, что то же самое, матрица амплитуд декартовых смещений атомов  $\vec{R}$  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:

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 2 & 3 & 3 & 4 & 4 & 4 & 4 \\
 \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 & \omega_4 & \omega_5 & \omega_6 & \omega_7 & \omega_8 & \omega_9 & \omega_{10} & \omega_{11} & \omega_{12} \\
 \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 & \mu_4 & \mu_5 & \mu_6 & \mu_7 & \mu_8 & \mu_9 & \mu_{10} & \mu_{11} & \mu_{12}
 \end{array}$$

Для решения колебательной задачи в естественных координатах дополнительно требуется вычисление матрицы  $B$ -векторов  $\vec{B}$  [2] и формирование матрицы амплитуд декартовых смещений атомов  $\vec{R1}$  с последовательностью частот из FM. Тип используемых естественных координат задается матрицей  $B$ -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

$$L = B \times R1 = B_x R1_x + B_y R1_y + B_z R1_z$$

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 (DFT-методов) 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  $R1$  на основе исходной матрицы  $R$  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 при масштабировании. 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 масштабировании, 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 [7-13]. Для этого в [7-13] 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 [7-13] 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 (DFT-МЕТОДОВ) к решению колебательной задачи в естественных координатах.

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  $K$ .

## Литература

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. – 1200 с.
3. К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Киринос, В.И. Березин. Программа расчета эффективных силовых полей молекул. // 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 //Опт. и спектр. 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.
8. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2014. Т. 14. В. 1. С. 41-46.
9. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2014. Т. 14. В.1. С. 46-53.
10. М. К. Березин, М. Л. Чернавина, Г. Н. Тен и др. Алгоритмы численного моделирования спектров резонансной флуоресценции молекул при лазерном возбуждении. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и нанозлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 28–37.
11. М. К. Березин, М. Л. Чернавина, Г.Н. Тен и др. Постановка и алгоритмизация обратной электронно-колебательной задачи на основе спектров резонансной флуоресценции. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и нанозлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 43–51.

## РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГЛИОКСАЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

*Д.А.Забалуев, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова, В.И.Березин  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

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. Расчет дает очень высокую точность в оценке длин химических связей субнаноструктур типа глиоксаля, которая составляет тысячные доли  $\text{ \AA}$ , т.е.  $10^{-11} \text{ см}$ .

## Применение глиоксаля

Глиоксаль имеет широкое практическое применение. В связи с этим его физико-химические и оптические свойства детально изучены в литературе. К числу наиболее важных практических применений можно отнести следующие.



### **Глиоксаль для нефтяной промышленности**

Активность глиоксаля по отношению к широкому спектру органических и неорганических соединений обуславливает его широкое применение в нефтегазовой отрасли. Так способность одной молекулы глиоксаля связывать две серосодержащие молекулы (сероводород, меркаптаны и т.п.) обуславливает перспективность его применения для обессеривания нефти. По заключениям немецких и китайских нефтепереработчиков, глиоксаль в 4-6 раза активнее используемого в настоящее время триазина и образует с серорганикой стойкие нерастворимые соединения. Кроме того, глиоксаль может применяться в широком интервале рН, тогда как триазин действует только в щелочной среде.

Глиоксаль широко применяется в технологиях повышения нефтеотдачи и предотвращения обводнения нефтепластов. С его помощью становится возможным управление вязкостью растворов. Его применяют совместно с полимерами, повышающими расщепление нефти и воды. Для повышения нефтеотдачи глиоксаль применяется совместно с проппантами.

Биоцидные свойства глиоксаля широко используются для продления сроков службы буровых растворов и для обеззараживания самой нефти, в частности для борьбы с сульфатовосстанавливающими бактериями. Глиоксаль более чем в два раза активнее сильного биоцида – формальдегида, и значительно превосходит его по экологическим характеристикам.

Перспективно применение глиоксаля для буровых растворов и специальных бетонов для бурения. Глиоксаль оказывает комплексное воздействие, проявляя свои биоцидные свойства, укрепляя стенки шахт, предотвращая попадание воды из пластов. Модифицированные глиоксалем эфиры целлюлозы – компоненты буровых растворов и бетонов – на порядок быстрее растворяются в воде и имеют повышенные функциональные характеристики.

Производное глиоксаля – гликолурил – за счет низкой растворимости может быть использован для транспортировки нефти за счет влияния на реологические свойства нефтяного потока.

В 2011 году нефтяной сектор Китая потребил более 1000 тонн глиоксаля.

### **Глиоксаль для строительной индустрии**

Бифункциональная молекула глиоксаля обеспечивает его специфическую активность по отношению ко многим полимерам, что широко используется в строительной отрасли. Введение в состав полимерных материалов глиоксаля позволяет придать им влагостойкость, повысить их адгезию; при определенных условиях глиоксаль образует декоративные и защитные пленки на поверхности модифицируемых им материалах.

Глиоксаль применяют при производстве особых марок бетонов, в которых он позволяет повысить прочность, морозостойкость. При определенных условиях с применением глиоксаля можно управлять временем застывания бетонов, что крайне важно для вопросов транспортировки.

Высоки перспективы применения глиоксаля в лаках и красках. Он входит в состав кубовых красителей, применяется при производстве красок на водной и неводной основе. Для многих составов, подверженных гниению, глиоксаль необходим в качестве тарного консерванта. Биоцидные свойства глиоксаля широко используются для подавления развития бактерий, грибов и плесени в строительных материалах – древесине, бетонах и др.

Глиоксаль прекрасно зарекомендовал себя в технологиях применения ПВАД. Введение незначительных количеств глиоксаля в поливинилацетатные дисперсии позволяет повысить их клеящую способность до 70%, придать влагостойкость склеиваемым материалам, образовать декоративную и защитную пленку на поверхности.

Глиоксаль и ряд его производных важны для производства древесных материалов. Не секрет, что большинство древесных плит выделяют ядовитый формальдегид, входящий в состав смол, которыми склеивают частицы древесины. Введение в формальдегидсодержащую смолу соединений глиоксаля на стадии синтеза обеспечивает значительное снижение содержания свободного формальдегида в смоле и снижение (до 75%) эмиссии формальдегида из плитных материалов, что подтверждается испытаниями, проведенными ООО «Новохим» со своими партнерами ОАО «Волгодонский комбинат древесных плит» и ООО «Томлесдрев».

Практически все эфиры целлюлозы, производимые за рубежом, имеют в своем составе глиоксаль. При производстве метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и др. глиоксаль позволяет повысить выход продукта, а также увеличить степень его чистоты. Модифицированные глиоксалем эфиры целлюлозы на порядок быстрее растворяются в воде, а также обладают повышенными функциональными характеристиками. Маркировка -R- в эфирах целлюлозы означает, что они модифицированы глиоксалем; это же относится к импортируемым в Россию поливинилацетатным композициям.

#### **Глиоксаль для деревообрабатывающей отрасли**

Глиоксаль применяется в производстве алкидных и эпоксидных смол, используемых для прессования древесностружечных, древесноволокнистых, фанерных плит, а также для их ламинирования. Глиоксаль повышает физико-механические свойства древесных материалов, снижает токсичность, позволяя выпускать продукцию, соответствующую стандарту Super E0.

Испытания, проведенные ООО «Новохим» совместно с партнерами – ОАО «Волгодонский комбинат древесных плит» и ООО «Томлесдрев» – показали высокую перспективность глиоксаля и некоторых его производных для решения ключевых задач отрасли: получения малотоксичных древесных материалов с высокими физико-механическими характеристиками. Установлено, что добавление 1-3% глиоксаля или его производного – гликолурила – позволяет снизить эмиссию формальдегида до уровня 4.0 г/100г при сохранении прочностных характеристик. Разрабатываются рецептуры смол на основе глиоксаля и мочевины, обеспечивающие получение древесных материалов, не содержащих формальдегид.

Глиоксаль повышает адгезию и препятствует эмиссии формальдегида, что применяется при ламинировании древесных плит (производство смол для импрегнирования).

Смолы на основе глиоксаля используются в бумажной промышленности при производстве бумаги для придания временной влагостойкости (туалетная бумага, бумажные полотенца). Глиоксаль используют для упрочнения бумаги, а также для придания ей водостойкости. В Китае объемы потребления глиоксаля в целлюлозно-бумажной промышленности превышают 20 000 тонн в год. Практически все эфиры целлюлозы, производимые за рубежом, имеют в своем составе глиоксаль. При производстве метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и др. глиоксаль позволяет повысить выход продукта, а также увеличить степень его чистоты. Модифицированные глиоксалем эфиры целлюлозы на порядок быстрее растворяются в воде, а также обладают повышенными функциональными характеристиками. Маркировка -R- в эфирах целлюлозы означает, что они модифицированы глиоксалем.

Для производства глянцевого картона глиоксаль применяют в композиции с желатином.

#### **Глиоксаль для фармацевтической отрасли**

Фармацевтическая отрасль потребляет до 70% всего производимого глиоксаля в мире, а это более 600 000 тонн в год, что свидетельствует о важной роли данного вещества в технологиях производства многих лекарств. Широкий спектр производных глиоксаля представлен сульфаниламидными, противотуберкулезными и бактерицидными препаратами.

Имидазол и его производные, производимые из глиоксаля, представляют собой обширный класс биологически активных молекул, используемых при производстве таких известных препаратов, как метронидазол, мидазолам, тинидазол, клотримазол, флуконазол, кетоконазол, диметридазол и др. На основе имидазола и его гомолога 2-метилимидазола, получаемых конденсацией глиоксаля, аммиака и альдегидов, производят несколько сотен наименований веществ, относящихся к классу имидазолов. Благодаря высокой реакционной способности, имидазолы находят широкое применение в качестве структурного элемента при производстве фармацевтических препаратов, сельскохозяйственных химикатов, химических и фотохимических веществ, вспомогательных смазочных материалов, порошковых красок и рулонных покрытий, отвердителей для эпоксидных смол, осветлителей для неблагородных металлов, смазки для литья металлов, катализаторов для полиуретанов, закупоривающих агентов для изоцианатов, мономеров для полимеризации, мономеров для сополимеризации и др.

Имидазол является важным компонентом при синтезе многих фармацевтических препаратов. Синтетические имидазолы используются в противогрибковых, антипротозоальных и антигипертензионных медикаментах. Имидазольное кольцо является составным компонентом сразу нескольких важных природных продуктов, таких как пурин, гистамин, гистидин и нуклеиновые кислоты. В связи с этим, большая часть производимого имидазола используется для изготовления биологически активных соединений.

Из глиоксаля получают две важнейшие для промышленности кислоты: глиоксальевую и гликолевую. Глиоксальевая кислота, получаемая прямым окислением глиоксаля, широко применяется для производства антибиотиков пенициллинового и ампициллинового рядов. Из нее делают известный антибиотик аллантаин и до 70% всего производящегося в мире синтетического ванилина. Мощности по производству глиоксальевой кислоты в последние несколько леткратно возросли: после запуска очередного завода в 2011 г. в Китае объем мирового производства глиоксальевой кислоты из глиоксаля возрос до 150 000 тонн в год.

Гликолевая кислота, получаемая обработкой глиоксаля щелочами, широко применяется для производства биоразлагаемых полимеров. На ее основе делают десятки наименований материалов медицинского назначения. Особенно важны полимеры гликолевой и молочной кислот, на основе которых производят рассасываемые хирургические нити, имплантаты, барьерные пленки и др. Гликолевая кислота входит в широкий спектр косметических средств. Благодаря ее благоприятному воздействию на кожу, гликолевую кислоту активно применяют в омолаживающих средствах, используют при пиллинге, коррекции фигуры и в других направлениях.

Биоцидные свойства глиоксаля широко применяют для производства огромного спектра дезинфектантов. Известно более сотни средств российского и зарубежного производства, в качестве активного компонента которых выступает глиоксаль, применяемых для обработки объектов здравоохранения, сельского хозяйства и др. В России для производства дезинфицирующих составов потребляется более 700 тонн глиоксаля в год.

Важную роль в фармацевтике играют производные хиноксалина – соединения глиоксаля с о-фенилендиаминном. Хиноксалины обладают противовирусной, противоонкологической, противотуберкулезной, противомаларийной активностью. Их используют для получения успокаивающих препаратов, регуляторов деятельности центральной нервной системы.

### **Глиоксаль для химической отрасли**

Глиоксаль является первым представителем класса бифункциональных органических соединений – диальдегидов. Его химическая формула  $C_2H_2O_2$ , молекулярный вес 58 а.е.м., температура кипения  $56^{\circ}C$ , для 40%-ного раствора –  $107^{\circ}C$ . Глиоксаль разлагается при температуре более  $150^{\circ}C$ , при обезвоживании переходит в димер и тример. Тример глиоксаля представляет собой молекулярный кристалл с содержанием глиоксаля 83%. При его растворении в воде (при  $60^{\circ}C$ ) образуется мономерный глиоксаль, имеющий в первые несколько часов после растворения повышенную активность, что обуславливает перспективы применения именно кристаллического глиоксаля.

Глиоксаль вступает во взаимодействие со многими классами органических соединений. Со спиртами он образует полуацетали и ацетали. При взаимодействии с водным раствором аммиака и формальдегидом образует имидазол (с ацетальдегидом – 2-метилимидазол), с ароматическими 1,2-диаминами глиоксаль образует производные пиразина. При кипячении со щелочами глиоксаль превращается в гликолевую и щавелевую кислоты, под действием азотной кислоты глиоксаль образует глиоксальевую кислоту. Конденсируясь с мочевиной, глиоксаль образует бициклическую молекулу гликолурила – ценного органического сырья. Гликолурил разлагается выше  $300^{\circ}C$ , что обуславливает широту его применения для высокотемпературных химических реагентов (флокулянтов, ПАВов, сорбентов и т.п.). Глиоксаль широко применяется для модифицирования различных полимеров: поливинилацетатов, карбамидоформальдегидных смол, фенолформальдегидных смол, изоцианатных смол, желатина, целлюлозы и ее эфиров и др.

Имидазолы активно применяются для производства катализаторов отверждения эпоксидных смол, производства ионных жидкостей и множества фармацевтических препаратов.

Глиоксаль в промышленности получают окислением ацетальдегида азотной кислотой и окислением этиленгликоля кислородом воздуха. Первый способ утратил свое промышленное значение в конце прошлого века. В настоящее время Китай, Германия, США, Япония, Мексика, Франция, Индия и Россия производят глиоксаль из моноэтиленгликоля. Мощности производства глиоксаля растут в среднем на 15% в год.

### **Целлюлозно-бумажная промышленность**

Глиоксаль повышает прочностные характеристики бумаги как в сухом, так и во влажном состоянии, что широко применяется в бумажной промышленности.

Бумага является очень чувствительным к воде материалом, её прочность во влажном состоянии определяется сопротивлением к распаду в период попадания на неё влаги. Влагопрочность обычной бумаги составляет только 5% от её прочности в сухом состоянии. Бумага из необработанной целлюлозы очень быстро теряет прочность при намокании, в результате чего происходит её разрушение, образование на ней плесени и затрудняет её дальнейшее применение. Чтобы преодолеть данный недостаток используют различные методы обработки бумаги, которые позволяют существенно расширить возможности её применения. В настоящее время существуют очень эффективные реагенты, придающие прочность во влажном состоянии.

Разработаны способы обработки бумаги глиоксалем, позволяющие при кратковременном намокании повысить её влагопрочность в десятки раз (испытания проводились на приборе GOTESH AI 7000M). При этом данную процедуру можно проводить как на стадии пульпы, так и применять к готовой продукции. Данная обработка эффективна для крафт-бумаги, используемой в качестве упаковочного материала, а также для одноразовой бумаги гигиенического назначения, а именно, салфеток, полотенец, одноразовой больничной одежды и других материалов, находящихся в контакте с водой, как например, бумаги для рисования.

Целью данной работы является расчет структуры и оптических свойств молекулы глиоксаля в основном и возбужденном электронных состояниях с применением методов квантовой механики.

### **Теоретическое 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 методами масштабирования частот [2,3] и частотных сдвигов [4] в настоящее время позволяют проводить детальную интерпретацию колебательных спектров, а методы масштабирования квантово-механических силовых полей и переносимости масштабирующих множителей (метод Пулаи) [5-7] 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 [8-14].

Наибольшее распространение в практике теоретических расчетов приобрела базовая программа (БП) [1,6]. 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 [4,5,7]. Среди них самым распространенным является метод масштабирующих множителей Пулаи [7]. 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 задачи 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.

Расчет структуры и частот нормальных колебаний молекулы глиоксаля в основном электронном состоянии методом функционала плотности

#### Расчет структуры глиоксаля

Глиоксаль  $C_2H_2O_2$  имеет связь C-C и допускает существование поворотных изомеров, за счет взаимного поворота групп CHO относительно связи C-C. 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 (рис. 1).

В этой структуре плоскость  $\sigma_h$  является плоскостью симметрии, перпендикулярной к оси симметрии второго порядка  $C_2$ . Второй поворотный изомер может иметь цис-структуру (затененную структуру). В этой структуре, если смотреть вдоль связи C-C, атомы затеняют друг друга (рис. 2).

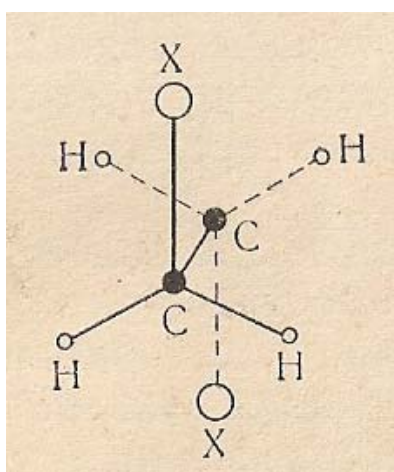


Рис. 1 Транс-структура глиоксаля

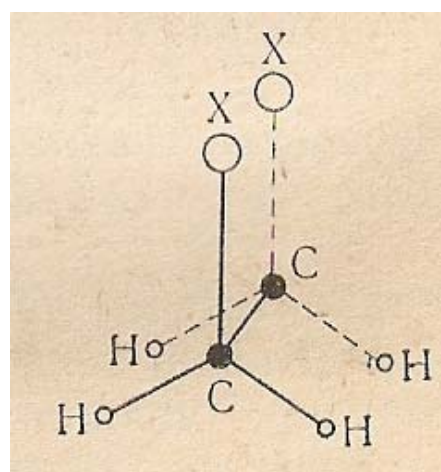


Рис. 2 Цис-структура глиоксаля

Такая структура может принадлежать к различным группам симметрии. Можно экспериментально установить тип изомера по колебательным спектрам. Когда молекула имеет центр симметрии, то действует альтернативный запрет: колебания, активные в ИК спектре, не активны в КР, и наоборот. При наличии центра симметрии экспериментальные частоты колебаний в спектрах ИК и КР различаются. В общем случае можно заключить, что глиоксаль представляет собой смесь двух изомеров.

#### Сравнительные результаты расчета

В таблице 1 вычисленная геометрия сравнивается с экспериментальной. Сравнение показывает, что согласие вычисленных и экспериментальных данных находится в пределах экспериментальной ошибки, которая указана в круглых скобках для экспериментальных значений.



Таблица 1.

Геометрические параметры глиоксаля в основном и возбужденном электронных состояниях\*

	Вычисленные	Опытные	Вычисленные	Опытные
	Основное состояние		Возбужденное состояние	
CC	1.5268	1.527(17)	1.4808	1.460(25)
CH	1.1071	1.109(8)	1.1005	1.115(10)
CO	1.2015	1.202(12)	1.2278	1.252(16)
CO	1.2015	1.202(12)	1.2278	1.252(16)
CH	1.1071	1.109(8)	1.1005	1.115(10)
CCH	114.9203	115.5(3)	113.4501	114(4)
CCO	121.5521	121.15(15)	125.0192	123.7(3)
HCO	123.5276	–	121.5307	–
CCO	121.5521	121.15(15)	125.0192	123.7(3)
CCH	114.9203	115.5(3)	113.4501	114(4)
OCH	123.5276	–	121.5307	–
HCCO	0	–	0	–
HCCH	3.142(180)	–	3.142(180)	–
OCCO	3.142(180)	–	3.142(180)	–
OCCH	0	–	0	–

\* – длины связей – в ангстремах, углы – в градусах. Последние четыре угла в таблице представляют собой двугранные углы. Остальные углы являются валентными.

**Расчет структуры и частот нормальных колебаний для глиоксаля в возбужденном электронном состоянии**

**Расчет структуры глиоксаля**

Расчет выполнялся методом TDFT с базисом 311++G(df,pd) по базовой программе БП [1]. Как показал расчет энергии по структуре, геометрия для возбужденного состояния соответствует структуре, принадлежащей к группе симметрии  $C_{2h}$ . Так как наличие центра симметрии в этой группе соответствует транс-структуре, то она является преимущественной и имеет вид:

**ЛОС-МАТРИЦА ФОРМЫ КОЛЕБАНИЙ глиоксаля\***

ЛОС1=

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	-0.15	-0.32	-0.1	0.17	0.06	0	0	0	0	0	0	0
1	-0	-0.01	-0.02	0.02	-0.73	0	0	0	0	-0.02	-0.01	0.73
2	-0.01	0.02	-0.04	-0.27	0.02	0	0	0	-0	-0.01	-0.27	-0.04
3	-0.01	0.02	-0.04	-0.27	0.02	0	0	0	0	0.01	0.27	0.04
4	-0	-0.01	-0.02	0.02	-0.73	0	0	0	-0	0.02	0.01	-0.73
5	0.08	-0.1	-0.67	0.23	0.06	0	0	0	-0.02	-0.71	0.14	-0.06
6	-0.16	0.31	0.09	0.18	-0.11	0	0	0	0.2	0.09	-0.01	0.04
7	0.08	-0.21	0.58	-0.4	0.04	0	0	0	-0.18	0.62	-0.13	0.02
8	0.08	-0.1	-0.67	0.23	0.06	0	0	0	0.02	0.71	-0.14	0.06
9	0.08	-0.21	0.58	-0.4	0.04	0	0	0	0.18	-0.62	0.13	-0.02
10	-0.16	0.31	0.09	0.18	-0.11	0	0	0	-0.2	-0.09	0.01	-0.04
11	0	0	0	0	0	0.4	-0.61	1	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0.31	-1.43	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0.48	0.22	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0.4	-0.61	-1	0	0	0	0

\*Порядок следования частот колебаний (слева-направо) в этой матрице соответствует порядку следования типов симметрии при решении задачи в естественных координатах  $5A_g + 1B_g + 2A_u + 4B_u$ .

В табл. 1. вычисленная геометрия сравнивается с экспериментальной, которая получена из вращательного анализа 0-0 полосы в электронном спектре поглощения глиоксаля [2]. Из

сравнения видно, что расчетная геометрия хорошо согласуется с экспериментальной, как для длин химических связей, так и для валентных углов.

Далее, в матрице  $LOS1$  нами приведена форма колебаний в естественных координатах, а в матрице  $\Omega ROS1$  приведены частоты колебаний и декартовы смещения атомов. В естественных координатах для каждой частоты форма колебаний представляет собой амплитуды естественных координат  $L_k (q_k=L_k \cos \omega_s t)$ .

$\Omega ROS1$  матрица частот и декартовых смещений атомов глиоксаля (частоты указаны в первой строке в ед.  $cm^{-1}$ ), вычисленная в рамках квантовой модели [1].

Частоты колебаний глиоксаля, указанные в порядке следования типов симметрии в квантовой модели

$$5A_g + 1B_g + 2A_u + 4B_u.$$

$\Omega ROS1=$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	551.99	1.06	1.38	1.81	2.94	127	0.81	1.07	340.61	1.34	1.8	2.94
1	-0.04	0.15	0.04	0.09	-0.06	0	0	0	0.12	0.05	0.07	0.06
2	0.04	-0.15	-0.04	-0.09	0.06	0	0	0	0.12	0.05	0.07	0.06
3	-0.01	0.02	0.05	0.06	0	0	0	0	-0.09	-0.04	-0.06	-0
4	-0.04	0.16	0.05	0.07	0.68	0	0	0	0.11	0.06	0.09	-0.68
5	0.01	-0.02	-0.05	-0.06	-0	0	0	0	-0.09	-0.04	-0.06	-0
6	0.04	-0.16	-0.05	-0.07	-0.68	0	0	0	0.11	0.06	0.09	-0.68
7	-0.1	-0.1	-0.04	0.14	0.01	0	0	0	-0.07	-0.05	0.13	0
8	0.1	0.1	0.04	-0.14	-0.01	0	0	0	-0.07	-0.05	0.13	0
9	0.15	-0.03	0.03	0.09	0	0	0	0	0.07	-0	-0.1	-0
10	-0.13	-0.2	0.64	-0.11	-0.01	0	0	0	-0.27	0.64	-0.01	0.01
11	-0.15	0.03	-0.03	-0.09	-0	0	0	0	0.07	-0	-0.1	-0
12	0.13	0.2	-0.64	0.11	0.01	0	0	0	-0.27	0.64	-0.01	0.01
13	0	0	0	0	0	0.13	0.09	-0.14	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0.13	0.09	0.14	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	-0.12	-0.03	-0.03	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0.29	-0.63	0.49	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	-0.12	-0.03	0.03	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0.29	-0.63	-0.49	0	0	0	0

Анализ матрицы формы колебаний (матрица  $LOS1$ ) позволяет установить для каждого колебания с заданной частотой тип колебания, т.е. является ли колебание характеристическим, валентным, деформационным плоским, неплоским или оно относится к смешанному типу, когда при колебании изменяется несколько естественных координат. В таблице 2 вычисленные частоты сравниваются с опытными.

Таблица 2.

Вычисленные и опытные частоты колебаний в основном электронном состоянии.\*

Вычисленные		Опытные
А	Б	
552	541	551
1058	1038	1048
1380	1353	1338
1806	1772	1732
2941	2835	2843
127	125	127
810	794	801
1073	1053	1065
341	334	339
1339	1314	1312
1804	1770	1732
2938	1882	2843

\*А – вычислены по программе. Б – оценены с помощью линейной шкалы [3] для базиса 311++G(df,pd)

$\Omega 1 :=$

	0
0	551.99
1	1.06
2	1.38
3	1.81
4	2.94
5	127
6	0.81
7	1.07
8	340.61
9	1.34
10	1.8
11	2.94

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ГЛИОКСАЛЯ

$GEOM1 =$

1.5268
1.1071
1.2015
1.2015
1.1071
2.156
2.121
2.006
2.156
2.006
2.121
0
3.142
3.142
0



Естественные координаты глиоксали в основном состоянии\*: валентные R1 - R5, деформационные – A1 - A6 (валентные углы). D1 - D4 (двугранные углы).

Естественные координаты, равновесные значения длин, углов и нумерация атомов, их образующих\*.

- R1 Q(CC) R(1,2)=1.5268
- R2 q1(CH) R(1,4)=1.1071
- R3 q2(CO) R(1,5)=1.2015
- R4 q3(CO) R(2,3)=1.2015
- R5 q4(CH) R(2,6)=1.1071
- A1(2,1,4)(CCH)114.9203(2.00€)
- A2(2,1,5)(CCO)121.5521(2.12l)
- A3(4,1,5)(HCO)123.5276(2.15€)
- A4(1,2,3)(CCO)121.5521(2.12l)
- A5(1,2,6)(CCH)114.9203(2.00€)
- A6(3,2,6)(OCH)123.5276(2.15€)
- D1(4,1,2,3)  $\chi 1$  0(0)
- D2(4,1,2,6)  $\chi 2$  180(3.142)
- D3(5,1,2,3)  $\chi 3$  180(3.142)
- D4(5,1,2,6)  $\chi 4$  0

gradusi (radiani)

\*Валентные R1 - R5, деформационные – A1 - A6(валентные углы). D1 - D4 (двугранные углы).

Итак, расчет структуры нормальных колебаний для глиоксаля в возбужденном электронном состоянии нами выполнялся методом TDFT с базисом 311++G(df,pd) по базовой программе (БП). Как показал расчет, минимум энергии по структуре, как и для основного состояния, соответствует структуре, имеющий группу симметрии  $C_{2h}$ . Наличие центра симметрии в этой группе указывает, что наиболее стабильной в возбужденном состоянии является транс-структура глиоксаля. В табл. 1 вычисленная геометрия сравнивается с экспериментальной, которая получена из вращательного анализа 0-0 полосы в электронном спектре поглощения [2] глиоксаля. Из сравнения видно, что расчетная геометрия хорошо согласуется с экспериментальной как для длин химических связей, так и для валентных углов.

### Расчет частот нормальных колебаний и классификация колебаний по форме колебаний

В расчете для возбужденного состояния использован тот же тип зависимых естественных координат, как и для основного состояния. Ниже, в таблице 3 дано сравнение вычисленных и опытных частот колебаний глиоксаля в возбужденном электронном состоянии. Также ниже, в матрице **LOS2** приведены вычисленные формы колебаний для естественных координат. В матрице **ΩROS2** приведены частоты и декартовы смещения атомов для возбужденного электронного состояния.

Таблица 3.

Вычисленные и опытные частоты колебаний в возбужденном электронном состоянии глиоксаля

Вычисленные		Опытные [4]
А	Б	
521	510	509
969	945	952
1240	1207	1195
1577	1531	—
2965	2847	2809
252	252	283
783	720	720
732	720	735
389	380	379
1201	1165	1172
1536	1432	—
2964	2845	2809

А- вычислены по программе. Б- оценены с помощью линейной шкалы [3] для базиса 311++G(df,pd).

LOS1 – матрица формы колебаний глиоксаля в возбужденном электронном состоянии для естественных координат\*

LOS2=

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	-0.07	-0.34	0.06	0.2	0.05	0	0	0	0	0	0	0
1	-0.01	0.01	0	0.02	-0.73	0	0	0	0	0.01	0.01	0.73
2	-0.01	-0.01	-0.01	-0.27	0.02	0	0	0	-0	-0.02	-0.27	-0.03
3	-0.01	-0.01	-0.01	-0.27	0.02	0	0	0	0	0.02	0.27	0.03
4	-0.01	0.01	0	0.02	-0.73	0	0	0	-0	-0.01	-0.01	-0.73
5	0.12	-0.2	0.68	0.11	0.04	0	0	0	-0.09	-0.7	0.17	-0.03
6	-0.24	0.29	0	0.16	-0.1	0	0	0	0.21	0.06	-0.01	0.04
7	0.13	-0.09	-0.68	-0.27	0.06	0	0	0	-0.11	0.64	-0.16	-0.01
8	0.12	-0.2	0.68	0.11	0.04	0	0	0	0.09	0.7	-0.17	0.03
9	0.13	-0.09	-0.68	-0.27	0.06	0	0	0	0.11	-0.64	0.16	0.01
10	-0.24	0.29	0	0.16	-0.1	0	0	0	-0.21	-0.06	0.01	-0.04
11	0	0	0	0	0	0.4	-0.6	1.02	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0.31	-1.42	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0.49	0.22	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0.4	-0.6	-1.02	0	0	0	0

\*Порядок следования частот колебаний (слева-направо) в этой матрице соответствует порядку следования типов симметрии при решении задачи в естественных координатах  $5A_g + 1B_g + 2A_u + 4B_u$ .

$\Omega_{ROS2}$  – МАТРИЦА ЧАСТОТ и ДЕКАРТОВЫХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ глиоксаля в возбужденном электронном состоянии

$\Omega_{ROS2} =$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	521	969	1240	1577	2965	252	783	782	388	1201	1536	2964
1	-0.08	0.15	0.01	0.07	-0.05	0	0	0	0.12	0.04	0.07	0.06
2	0.08	-0.15	-0.01	-0.07	0.05	0	0	0	0.12	0.04	0.07	0.06
3	-0.02	0.03	-0.03	0.06	0	0	0	0	-0.1	-0.03	-0.06	0
4	-0.07	0.14	0.02	0.06	0.68	0	0	0	0.12	0.01	0.06	-0.68
5	0.02	-0.03	0.03	-0.06	-0	0	0	0	-0.1	-0.03	-0.06	0
6	0.07	-0.14	-0.02	-0.06	-0.68	0	0	0	0.12	0.01	0.06	-0.68
7	-0.08	-0.12	0.04	0.14	0	0	0	0	-0.07	-0.04	0.14	0
8	0.08	0.12	-0.04	-0.14	-0	0	0	0	-0.07	-0.04	0.14	0
9	0.14	0.02	-0.02	0.1	0	0	0	0	0.06	-0.01	-0.1	0
10	-0.1	-0.08	-0.68	0.02	0.02	0	0	0	-0.19	0.66	-0.04	-0.03
11	-0.14	-0.02	0.02	-0.1	-0	0	0	0	0.06	-0.01	-0.1	0
12	0.1	0.08	0.68	-0.02	-0.02	0	0	0	-0.19	0.66	-0.04	-0.03
13	0	0	0	0	0	0.13	0.09	-0.14	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0.13	0.09	0.14	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	-0.12	-0.03	-0.03	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0.28	-0.63	0.48	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	-0.12	-0.03	0.03	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0.28	-0.63	-0.48	0	0	0	0

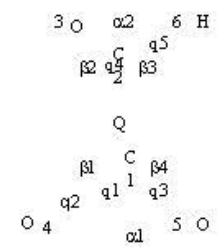
$\Omega_2 :=$  – ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ глиоксаля в возбужденном электронном состоянии в порядке следования типов симметрии в квантовой модели

$\Omega_2 :=$

	0
0	521
1	969
2	1240
3	1577
4	2965
5	252
6	783
7	782
8	388
9	1201
10	1536
11	2964



ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ГЛИОКСАЛЯ

$GEOM2 =$	1.4808	<p>Нумерация атомов и естест. координат валентных углов (<math>\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4</math>) глиоксаля в возбужденном состоянии</p> 
	1.1005	
	1.2278	
	1.2278	
	1.1005	
	2.121	
	2.182	
	1.98	
	2.121	
	1.98	
	2.182	
	0	
	3.142	
	3.142	
0		

Естественные координаты глиоксаля в возбужденном состоянии\*:

- R1 Q(CC) R(1,2)=1.4808
- R2 q1(CH) R(1,4)=1.1005
- R3 q2(CO) R(1,5)=1.2278
- R4 q3(CO) R(2,3)=1.2278
- R5 q4(CH) R(2,6)=1.1005
- A1(2,1,4)(CCH)113.4501(1.98)
- A2(2,1,5)(CCO)125.0192(2.182)
- A3(4,1,5)(HCO)121.5307(2.121)
- A4(1,2,3)(CCO)125.0192(2.182)
- A5(1,2,6)(CCH)113.4501(1.98)
- A6(3,2,6)(OCH)121.5307(2.121)
- D1(4,1,2,3)  $\chi_1$  0(0)
- D2(4,1,2,6)  $\chi_2$  180(3.142)
- D3(5,1,2,3)  $\chi_3$  180(3.142)
- D4(5,1,2,6)  $\chi_4$  0

gradusi (radiani)

\*Валентные R1 - R5, деформационные – A1 - A6 (валентные углы). D1 - D4 (двугранные углы).

**Сравнение структур и частот нормальных колебаний глиоксаля в основном и возбужденном состояниях**

Согласно принципу Франка-Кондана, при электронном возбуждении происходит сдвиг минимума потенциальной функции молекулы, что влечет за собой изменение геометрии молекулы. При этом изменяется адиабатический потенциал и матрица силовых постоянных молекулы, что влечет за собой изменение частот колебаний при электронном возбуждении. В таблице 1 приведено сравнение вычисленных геометрий глиоксаля для двух электронных состояний. Из таблицы видно, что расчетная геометрия хорошо согласуется с экспериментальной как для длин химических связей, так и для валентных углов.

В таблицах 2 и 3 приведено сравнение вычисленных частот нормальных колебаний для двух электронных состояний глиоксаля. Из таблицы видно, что расчетные частоты согласуются с экспериментальными в пределах экспериментальной ошибки.

Классификация колебаний по форме колебаний для естественных координат (таб. L0S1, L0S2) с указанием для каждой частоты преимущественно изменяющихся естественных координат приведена ниже.

**Для основного электронного состояния**

- 552  $\text{cm}^{-1}$  [ $\beta_4 \alpha_2$ ] валентно-дифрамационное колебание  
 1058  $\text{cm}^{-1}$  [ $Q \beta_4 \alpha_1 \beta_2 \beta_3$ ] валентно-дифрамационное колебание  
 1380  $\text{cm}^{-1}$  [ $\beta_2 \beta_3$ ] валентно-дифрамационное колебание  
 1806  $\text{cm}^{-1}$  [ $q_2 q_3 \beta_4 \beta_4$ ] валентно-дифрамационное колебание  
 2941  $\text{cm}^{-1}$  [ $q_1 q_4$ ] симметричное валентное колебание связей СН  
 127  $\text{cm}^{-1}$  [ $\lambda_2 \lambda_3$ ] изменение двугранных углов с участием связей СН и СО  
 810  $\text{cm}^{-1}$  [ $\lambda_1 \lambda_4$ ] изменение двугранных углов с участием связей СН и СО  
 1073  $\text{cm}^{-1}$  [ $\lambda_1 \lambda_4$ ] изменение двугранных углов с участием связей СН и СО  
 341  $\text{cm}^{-1}$  [ $\alpha_1 \beta_3$ ] деформационное колебание  
 1339  $\text{cm}^{-1}$  [ $\beta_1 \alpha_1 \beta_2 \beta_3$ ] деформационное колебание  
 1804  $\text{cm}^{-1}$  [ $q_2 q_3$ ] валентно-деформационное колебание  
 2938  $\text{cm}^{-1}$  [ $q_1 q_4$ ] симметричное валентное колебания связи СН

**Для возбужденного электронного состояния**

- 521  $\text{cm}^{-1}$  [ $\beta_4 \alpha_2$ ] деформационное колебание  
 969  $\text{cm}^{-1}$  [ $Q \beta_4 \alpha_2$ ] валентно-дифрамационное колебание  
 1240  $\text{cm}^{-1}$  [ $\beta_1 \alpha_1 \beta_2 \beta_3$ ] деформационное колебание  
 1577  $\text{cm}^{-1}$  [ $q_2 q_3 \alpha_1 \beta_3$ ] валентно-деформационное колебание  
 2965  $\text{cm}^{-1}$  [ $q_1 q_4$ ] антисимметричное валентное колебание связей СН  
 252  $\text{cm}^{-1}$  [ $\lambda_2 \lambda_3$ ] изменение двугранных углов с участием связей СН и СО  
 783  $\text{cm}^{-1}$  [ $\lambda_1 \lambda_4$ ] изменение двугранных углов с участием связей СН и СО  
 388  $\text{cm}^{-1}$  [ $\beta_4 \alpha_2$ ] деформационное колебание  
 1201  $\text{cm}^{-1}$  [ $\alpha_1 \beta_3$ ] деформационное колебание  
 728  $\text{cm}^{-1}$  [ $\lambda_1 \lambda_4$ ] изменение двугранных углов с участием связей СН и СО  
 1536  $\text{cm}^{-1}$  [ $q_2 q_3$ ] валентно-деформационное колебание  
 2964  $\text{cm}^{-1}$  [ $q_1 q_4$ ] 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  $30 \text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{Å}$ , т.е.  $10^{-10}$  сантиметров.

**Литература**

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).
2. John F. Stanton, Jurgen Gauss // Spectrochimica Acta Part. 1997. Vol. A 53. P.1153-1162.
3. К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривожижина // Опт. и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 398.
4. Е. Ревау Peyroula and R.Jost // J.Mol. Spectry. 1987. Vol. 121. P. 177-188.
5. М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов Колебания молекул. Т. 1,2. – М, Л.: ГИТТЛ, 1949. – 1200 с.
6. К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Кириносков и др. Программа расчета эффективных силовых полей молекул. // Проблемы оптической физики. Саратов. Изд. "Новый ветер" 2008. с.142-145.
7. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, et al. // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P. 7037-7047.
8. Ю.Н. Панченко // Известия РАН. Сер. Хим. 1996. №4. С.800-807.
9. К.В. Березин // Опт. и спектр. 2003. Т.94. № 3. С. 309-314.
10. 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.

11. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2014. Т. 14. В. 1. С. 41-46.
12. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2014. Т. 14. В. 1. С. 46-53.
13. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, Г.Н. Тен и др. Алгоритмы численного моделирования спектров резонансной флуоресценции молекул при лазерном возбуждении. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 28–37.
14. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, Г.Н. Тен и др. Постановка и алгоритмизация обратной электронно-колебательной задачи на основе спектров резонансной флуоресценции. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 43–51.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

*М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова, В.И. Березин*

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

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.

### 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.

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 над 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 [4]. 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  $b$ -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] (методы DFT) и, в частности, метод Беке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [7,8]. Этот метод можно применять к большим молекулам, т.к. он резко снижает требования к компьютерным ресурсам и сокращает временные затраты, которые требуются для проведения расчетов. Как показала расчетная практика, для надежного теоретического предсказания интенсивностей в спектрах КР необходимо применять широкие базисные наборы атомных волновых функций с включением диффузных орбиталей.

Модуль IndPxyz рассчитывает интенсивности линий в спектрах ИК в первом приближении. В дополнение к данным из БП, вычисляются также производные от компонент дипольного момента по нормальным координатам, что позволяет интерпретировать поляризационные спектры ИК.

Модуль InRAMAN рассчитывает интенсивности линий в спектрах КР в первом приближении. В дополнение к данным из БП, вычисляются также производные от компонент тензора поляризуемости по нормальным координатам, след и анизотропия тензора производных для отдельных нормальных колебаний. 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]:

$$\frac{\nu_{оп}}{\nu_{выч}} = a \nu_{выч} + b .$$

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 функций для 24 базисов.

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
12	13	0	0	1
13	14	0	-5.5	0.9828
14	15	0	-4.94	0.9829
15	16	0	-6.11	0.9854
16	17	0	-6.35	0.9859
17	18	0	-3.86	0.9792
18	19	0	-3.38	0.9783
19	20	0	-3.48	0.9792
20	21	0	-3.12	0.9771
21	22	0	-4.03	0.9804
22	23	0	-5.03	0.9821
23	24	0	-5.23	0.9827



В первом столбце указан номер базиса, в третьем и четвертом столбцах указаны соответственно коэффициенты  $a$  и  $b$  в линейной масштабирующей функции для этого базиса. Типы базисов, соответствующие отдельным элементам первого и второго столбцов, указаны ниже (**замечание** – второй нулевой столбец в этой матрице введен для удобства программирования).

$LMF_{1,2} := "6-31G"$   
 $LMF_{2,2} := "6-31G(d)"$   
 $LMF_{3,2} := "6-31G(d,p)"$   
 $LMF_{4,2} := "6-31+G(d,p)"$   
 $LMF_{5,2} := "6-31++G(d,p)"$   
 $LMF_{6,2} := "6-31G(df,p)"$   
 $LMF_{7,2} := "6-31G(df,pd)"$   
 $LMF_{8,2} := "6-31G(2df,pd)"$   
 $LMF_{9,2} := "6-31G(2df,2pd)"$   
 $LMF_{10,2} := "6-31G(3df,3pd)"$   
 $LMF_{11,2} := "6-31+G(3df,3pd)"$   
 $LMF_{12,2} := "6-31++G(3df,3pd)"$   
 $LMF_{13,2} := "6-311G"$   
 $LMF_{14,2} := "6-311G(d)"$   
 $LMF_{15,2} := "6-311G(d,p)"$   
 $LMF_{16,2} := "6-311+G(d,p)"$   
 $LMF_{17,2} := "6-311++G(d,p)"$   
 $LMF_{18,2} := "6-311G(df,p)"$   
 $LMF_{19,2} := "6-311G(df,pd)"$   
 $LMF_{20,2} := "6-311G(2df,pd)"$   
 $LMF_{21,2} := "6-311G(2df,2pd)"$   
 $LMF_{22,2} := "6-311G(3df,3pd)"$   
 $LMF_{23,2} := "6-311+G(3df,3pd)"$   
 $LMF_{24,2} := "6-311++G(3df,3pd)"$

Для выбора шкалы в программе нужно указать номер базиса  $nb(1,2,..24)$ , который использовался в БП на начальном этапе расчета. Например, если использовался базис "6-31G(d,p), то  $nb=3$ . Применение шкал позволяет уточнять результаты расчета частот колебаний, т.е. частоты, вычисленные с помощью шкалы, оказываются ближе к опытным, что упрощает отнесение опытных частот.

### Второе дополнение

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 со 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. Матрица FM 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 привели введенные нами номера типов симметрии, которые будут использоваться в дальнейшем при создании матрицы FM.

Матрица FM имеет 3 строки, опишем алгоритм ее заполнения. 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, 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 в-векторов [9].

**Третье дополнение** (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 [11-15]. Для этого в [11-15] 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

1. 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.
2. 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  $1000 \text{ \AA}$ , а субнаноструктур с характерным размером порядка  $100 \text{ \AA}$  и меньше.
3. 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.
4. 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.
5. 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.

## Литература

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 //Опт. и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 309-314.
5. К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривожижина //Опт. и спектр. 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. 1987. Vol .98. №7. С.5648-5652.
8. C. Lee, W. Yang R. G. Parr // Phys Rev. 1988. Vol .37B. №2. С.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.Кирнос, В.И. Березин. Проблемы оптической физики. Саратов. Изд."Новый ветер" 2008. с.142-145.
11. М. К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин и др. Индексы эквивалентности по масштабированию для различных типов естественных координат. // Проблемы оптической физики./ Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Изд. "Новый ветер" 2013. с.
12. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2014. Т. 14. В. 1. С. 41-46.
13. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2014. Т. 14. В. 1. С. 46-53.
14. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, Г.Н. Тен и др. Алгоритмы численного моделирования спектров резонансной флуоресценции молекул при лазерном возбуждении. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 28–37.
15. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, Г.Н. Тен и др. Постановка и алгоритмизация обратной электронно-колебательной задачи на основе спектров резонансной флуоресценции. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 43–51.

## РАСЧЕТ МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

*М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова, В.И. Березин*

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

Результаты квантово-механических расчетов колебательных спектров молекул представляют собой решение колебательной задачи в нулевом приближении. Однако нулевое приближение требует определенной эмпирической коррекции. Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. Наиболее распространенным методом коррекции является метод масштабирующих множителей Пулаи. В данной работе обсуждаются алгоритмические особенности программы для расчета масштабирующих множителей Пулаи для квантово-механических силовых полей.

### Введение

В последнее время благодаря повышению производительности компьютеров и развитию теории, особенно теории функционала плотности [1], появилась возможность получать надежные силовые и электрооптические поля органических молекул, содержащих в своем составе до 100 атомов первого периода, путем проведения прямых квантово-механических расчетов с применением базовой программы (БП) [2].

В БП решение колебательной задачи осуществляется в декартовых колебательных координатах, а масштабирование квантово-механического поля реализуется в системе естественных колебательных координат, поэтому при создании обсуждаемой программы необходимо было, прежде всего, реализовать переход от решения колебательной задачи в декартовой системе к решению задачи в естественных координатах.

Первые три части данной работы посвящены описанию оптимального алгоритма для такого перехода, а последние две части – методу вычисления масштабирующих множителей и его программной реализации.

### Связь формы колебаний со смещениями атомов в системе естественных колебательных координат

В системе естественных координат под смещениями атомов понимаются амплитуды декартовых смещений атомов  $\vec{R}$ , которые вычисляются по формуле [3,4]:

$$\vec{R} = \varepsilon \vec{B}^T (L^{-1})^T \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon$  – диагональная матрица обратных масс атомов,  $\vec{B}$  – матрица  $b$ -векторов,  $L$  – матрица нормированных форм колебаний, которую называют еще матрицей нормальных колебаний, так как она связывает естественные координаты  $qs$  нормальными  $Q$ :

$$q = LQ. \quad (2)$$

Умножая (1) на  $\vec{B}$  слева, получаем выражение:

$$\vec{B}\vec{R} = \vec{B}\varepsilon\vec{B}^T (L^{-1})^T, \quad (3)$$

в котором первые три множителя правой части определяют матрицу кинематических коэффициентов  $A$ , которая, в свою очередь, вычисляется через матрицу форм колебаний  $L$ :

$$A = \vec{B}\varepsilon\vec{B}^T = LL^T. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получаем искомую связь нормированной формы колебаний со смещениями атомов:

$$L = \vec{B}\vec{R} = B_x R_x + B_y R_y + B_z R_z. \quad (5)$$

При решении колебательной задачи в естественных координатах, выражения для кинетической  $T$  и потенциальной  $V$  энергий в нормальных координатах  $Q$  имеют вид [5]:

$$2T = \dot{Q}^T L^T A^{-1} L \dot{Q} = \dot{Q}^T E \dot{Q}, \quad (6)$$

$$2V = Q^T L^T K L Q = Q^T \Lambda Q. \quad (7)$$

Из (6) и (7) вытекают два других матричных соотношения:

$$L^T A^{-1} L = E, \quad (8)$$

$$L^T K L = L \Lambda. \quad (9)$$

Из (8) в качестве следствия получается соотношение (4), а в (9) используется форма колебательного уравнения вида:

$$AKL = L\Lambda, \quad (10)$$

в которой  $\Lambda$  представляет диагональную матрицу квадратов частот колебаний  $\nu_s^2$ .

Соотношение (9) используется для нормировки формы колебаний и нормировочный множитель для  $s$ -го колебания вычисляется по формуле:

$$N_s = \left( \frac{\nu_s^2}{\sum_{ij} K_{ij} L_{is} L_{js}} \right)^{1/2}.$$

Здесь матрица  $L$  представляет ненормированную форму колебаний, вычисляемую при решении уравнения (8).

#### Нормальные координаты в декартовой системе и приведенные массы

При введении нормальных координат на элементы матриц кинетической энергии  $T_{ij}$  и потенциальной энергии  $K_{ij}$  накладывается два условия [3]:

$$\sum_{ij} T_{ij} S_{is} S_{jt} = M_s \delta_{st}, \quad (11)$$

$$\sum_{ij} K_{ij} S_{is} S_{jt} = M_s \nu_s^2 \delta_{st}, \quad (12)$$

где  $S_{is}$  – элементы матрицы нормальных колебаний,  $\nu_s$  – частота нормального колебания, а  $M_s$  – приведенная масса нормального колебания.

При подстановке (11) и (12) в выражения для кинетической  $T$  и потенциальной  $V$  энергий в приближении малых колебаний получаем соотношения:

$$2T = \sum_s M_s Q_s^2 \quad (13)$$

$$2V = \sum_s M_s \nu_s^2 Q_s^2, \quad (14)$$

которые приводят колебательную задачу к совокупности независимых гармонических осцилляторов в системе нормальных координат.

Каждому осциллятору можно поставить в соответствие силовую постоянную  $K_s$ , и тогда его потенциальная энергия будет равна:

$$2V_s = K_s Q_s^2. \quad (15)$$

С другой стороны, из (8) мы получаем:

$$2V_s = M_s \nu_s^2 Q_s^2. \quad (16)$$

Сравнивая (13) и (14), получаем связь силовой постоянной с частотой колебаний осциллятора:

$$K_s = M_s \nu_s^2. \quad (17)$$

Таким образом, каждому нормальному колебанию ставится в соответствие силовая постоянная  $K_s$ , приведенная масса  $M_s$  и частота  $\nu_s$ .



В различных системах координат по-разному определяются элементы матрицы кинетической энергии  $T_{ij}$  в (11), поэтому различными свойствами обладают элементы матрицы нормальных колебаний  $S_{ij}$  и различные значения имеют приведенные массы  $M_s$ .

В декартовых колебательных координатах матрица с элементами  $T_{ij}$  представлена диагональной матрицей масс атомов  $m_i$ , поэтому приведенная масса, как видно из (11), вычисляется по формуле

$$M_s = \sum m_i S_{is}^2. \quad (18)$$

Если (9) поделить на  $M_s$ , то получим при условии  $T_{ij} = m_i \delta_{ij}$ :

$$\sum_i (m_i^{1/2} S_{is} / M_s^{1/2}) (m_i^{1/2} S_{jt} / M_s^{1/2}) = \sum_i S_{is}^+ S_{jt}^+ = 0, \quad (s \neq t), \quad (19)$$

$$\sum_i (m_i^{1/2} S_{is} / M_s^{1/2})^2 = \sum_i (S_{is}^+)^2 = 1, \quad (s=t), \quad (20)$$

где матрица  $S^+$  с элементами

$$S_{is}^+ = m_i^{1/2} S_{is} / M_s^{1/2}$$

имеет вид:

$$S^+ = \text{diag}(m_i^{1/2}) S \text{diag}(M_s^{-1/2}). \quad (21)$$

Из условий (19) и (20) видно, что матрица  $S^+$  является ортогональной. Используя условие ортогональности

$$(S^+)^T S^+ = E,$$

получаем соотношение для матрицы нормальных колебаний  $S$ :

$$S^T \text{diag}(m_i) S = \text{diag}(M_s). \quad (22)$$

Вводим матрицу смещений атомов  $\vec{R}$  с проекциями по определению:

$$R_u = S_u \text{diag}(M_s^{1/2}), \quad (u=x,y,z) \quad (23)$$

и тогда получаем известное соотношение для смещений атомов:

$$\vec{R}^T \text{diag}(m_i) \vec{R} = E. \quad (24)$$

Легко показать, что смещения атомов, вычисляемые по формуле (1) при решении колебательной задачи в естественных координатах, тоже удовлетворяют соотношению (24):

$$\vec{R}^T \text{diag}(m_i) \vec{R} = L^{-1} \vec{B} \varepsilon \vec{B}^T (L^{-1})^T = L^{-1} L L^T (L^{-1})^T = E. \quad (25)$$

Идентичность смещений атомов в двух системах координат заметно упрощает переход от решения колебательной задачи в декартовых колебательных координатах к решению колебательной задачи в естественных координатах. Данный вопрос обсуждается в следующем разделе.

Здесь же отметим, что матрица смещений атомов  $\vec{R}$  является аналогом нормированной формы колебаний  $L$  в системе естественных координат и по аналогии с соотношением (2) связывает декартовы колебательные координаты (проекции векторов смещений атомов из положения равновесия  $\vec{r} (D_x, D_y, D_z)$ ) с нормальными координатами:

$$\vec{r} = \vec{R} Q. \quad (26)$$

Условием нормировки смещений атомов  $\vec{R}$  является соотношение (24).

Сами же координаты в двух системах связаны между собой через посредство матрицы  $b$ -векторов:

$$q = \vec{B} \vec{r}. \quad (27)$$

Если подставить (24) в (25) и использовать соотношение (5), то получим соотношение (2) в системе естественных координат:

$$q = \bar{B}\bar{R}Q = LQ,$$

которое показывает, что для двух рассматриваемых систем колебательных координат выбирается один и тот же набор независимых нормальных координат  $Q$ .

Заметим, что ортогональная матрица  $S^+$  из (21) играет ту же роль, что и матрица смещений атомов  $R$ , но для масс-взвешенных декартовых колебательных координат.

В декартовой системе выражения для кинетической  $T$  и потенциальной  $V$  энергий в нормальных координатах имеют вид, аналогичный (6) и (7) для естественных координат:

$$2T = \dot{Q}^T R^T \text{diag}(m_i) R \dot{Q} = \dot{Q}^T E \dot{Q}, \quad (28)$$

$$2V = Q^T R^T K R Q = Q^T \Lambda Q. \quad (29)$$

В (28) используется соотношение (22), а в (27) – форма колебательного уравнения в декартовой системе:

$$\varepsilon K R = R \Lambda, \quad (30)$$

из которой после умножения ее слева сначала на  $\varepsilon^{-1}$ , а затем на  $R^T$ , при учете (22), получается соотношение:

$$R^T K R = \Lambda. \quad (31)$$

В уравнении (28) матрица обратных масс атомов  $\varepsilon$  имеет размерность  $3N \times 3N$  и соответствует полному набору декартовых колебательных координат в формате  $\Delta x_1, \dots, \Delta x_N, \Delta y_1, \dots, \Delta y_N, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$ .

Соотношение (31) является весьма полезным, так как позволяет вычислять с использованием метода обобщенной инверсии силовые постоянные в декартовой системе, используя смещения атомов  $R$ , вычисленные по формуле (1) в системе естественных координат:

$$K = (R_{in}^{-1})^T L R_{in}^{-1}. \quad (32)$$

Здесь  $R_{in}^{-1}$  есть левая обратная матрица для  $R$  – матрица обобщенной инверсии. Сама же матрица  $R$ , состоящая из трех компонент  $R_x, R_y, R_z$ , имеет размерность  $3N \times 3N$ , где  $N$  – число атомов в молекуле.

### Алгоритм перевода колебательной задачи из декартовых координат в естественные

При расчете квантово-механических силовых полей в декартовых координатах с применением БП в качестве выходных данных вычисляются матрица нормальных колебаний  $S$  из (11,12), приведенные массы  $M_s$  из (18) и частоты колебаний  $\nu_s$  для каждого нормального колебания. При этом в БП используется формат декартовых колебательных координат, который указан ниже

$$\begin{array}{ccc} \Delta x_1 & \Delta y_1 & \Delta z_1 \\ \Delta x_2 & \Delta y_2 & \Delta z_2 \\ - & - & - \\ \Delta x_N & \Delta y_N & \Delta z_N \end{array}. \quad (33)$$

Поэтому матрица нормальных колебаний  $S$  для каждого  $s$ -го нормального колебания в БП печатается в том же формате, что и координаты

$$\begin{array}{ccc}
 S_{1s}^x & S_{1s}^y & S_{1s}^z \\
 S_{2s}^x & S_{2s}^y & S_{2s}^z \\
 - & - & - \\
 S_{Ns}^x & S_{Ns}^y & S_{Ns}^z
 \end{array} . \quad (34)$$

С целью использования векторных операций типа (22-24) при расчетах, удобнее сгруппировать матрицы нормальных колебаний (34) по проекциям  $x, y, z$  с учетом всех колебаний ( $n=3N - 6$ ) (колебания с нулевыми частотами не учитываются). Тогда получаются координатные матрицы  $S_u$  размерности  $3N \times n$  с проекциями  $u = x, y, z$ :

$$S_u = \begin{array}{ccc}
 S_{11}^u & S_{12}^u & - S_{1n}^u \\
 S_{21}^u & S_{22}^u & - S_{2n}^u \\
 - & - & - \\
 S_{N1}^u & S_{N2}^u & - S_{Nn}^u
 \end{array} . \quad (35)$$

С помощью (31) формула (16) принимает вид:

$$M_s = \sum_i^N m_i \left[ (S_{is}^x)^2 + (S_{is}^y)^2 + (S_{is}^z)^2 \right], \quad (36)$$

а с помощью (34) получаем матричное соотношение для вычисления матрицы приведенных масс

$$M = \text{diag}(M_s) = \bar{S}^T \varepsilon^{-1} \bar{S} = S_x^T \varepsilon^{-1} S_x + S_y^T \varepsilon^{-1} S_y + S_z^T \varepsilon^{-1} S_z \quad (37)$$

и простое соотношение для вычисления проекций векторов смещений атомов (25)

$$R_u = S_u M^{-1/2}, \quad (38)$$

где

$$M^{-1/2} = \text{diag}(M_s^{-1/2}) = \text{diag}\left(\frac{1}{\sqrt{M_s}}\right). \quad (39)$$

Смещения атомов  $R$  обладают универсальными свойствами, потому что они инвариантны к выбору естественных координат или их линейных комбинаций (координат симметрии).

Действительно, перейдем от исходной системы естественных координат  $q$  к системе  $q'$  с помощью преобразования

$$q' = Cq. \quad (40)$$

При этом в системе  $q'$  получим новые матрицы  $b$ - векторов и форм колебаний

$$B' = CB, \quad L' = CL. \quad (41)$$

Тогда для смещений атомов в системе  $q'$  с учетом (1) получим

$$\bar{R}' = \varepsilon \bar{B}'^T (L'^{-1})^T = \varepsilon B^T C^T (C^{-1})^T (L^{-1})^T = R. \quad (42)$$

Поэтому смещения атомов удобно использовать для перевода колебательной задачи из одной системы естественных координат в другую. В новой системе вычисляется только матрица  $B'$  из (41). По формуле (5) вычисляется матрица форм колебаний в новой системе

$$L' = B'R, \quad (43)$$

а по формуле

$$K' = (L'^{-1})^T \Lambda L'^{-1} \quad (44)$$

– силовое поле в новой системе.

Этот алгоритм удобен тем, что в новой системе отпадает необходимость в решении колебательной задачи. Кроме того, если матрица  $B'$  задана в координатах симметрии, то (43) и (44) дают результаты в координатах симметрии.

Описанный алгоритм может быть использован и для перевода колебательной задачи из декартовых координат в естественные. Он основан на расчете смещений атомов в декартовой системе по формуле (35).

Сам алгоритм складывается из следующих этапов.

1. Матрицы (31), приведенные массы  $M_s$  и частоты колебаний  $\nu_s$  рассматриваются как исходные данные и берутся из выходных данных БП.
2. На их основе строятся матрицы  $S_u$  из (35) ( $u = x, y, z$ ).
3. Создается диагональная матрица приведенных масс  $M$  из (37).
4. Вычисляются матрицы проекций смещений атомов  $R_u$  из (38).
5. В выбранной системе естественных координат вычисляются матрицы проекций  $b$  - векторов  $B_{nu}$  в независимых координатах.
6. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний  $L$  из (5).
7. Создается диагональная матрица квадратов вычисленных частот  $\Lambda$ .
8. Вычисляется силовое поле  $K$  из (44) в независимых координатах.

Приведенный алгоритм можно отнести к числу оптимальных, так как в нем не требуется переводить силовое поле из декартовых координат в естественные с последующим вычислением матрицы кинематических коэффициентов и решением колебательной задачи в естественных координатах с целью вычисления форм колебаний и смещений атомов. В предложенном алгоритме дополнительно вычисляются только матрицы проекций  $b$  - векторов  $B_{nu}$  в независимых координатах.

Описанный алгоритм легко обобщается на случай зависимых естественных координат. Если следовать приведенной выше нумерации этапов алгоритма, то это обобщение состоит в следующем.

5. В выбранной системе естественных координат вычисляются матрицы проекций  $b$  - векторов в зависимых координатах  $B_{zu}$ .
6. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний из (5) в зависимых координатах

$$L_z = \vec{B}_z \vec{R}. \quad (45)$$

Матрица  $L_z$  является прямоугольной с числом строк, равным числу зависимых координат, и с числом столбцов, равным числу независимых нормальных колебаний ( $3N - 6$ ).

По методу обобщенной инверсии вычисляется матрица  $(L_z^{-1})_{in}$ , которая представляет собой левую обратную матрицу для  $L_z$ :

$$(L_z^{-1})_{in} L_z = E.$$

7. Создается диагональная матрица квадратов вычисленных частот  $\Lambda$ .
8. Вычисляется силовое поле в зависимых естественных координатах

$$K_z = (L_z^{-1})_{in}^T \Lambda (L_z^{-1})_{in}. \quad (46)$$

Метод обобщенной инверсии в предложенной здесь форме позволяет вычислить матрицу силовых постоянных в зависимых координатах. Матрица  $K_z$  имеет каноническую форму [6], когда ее строки и столбцы связаны, как и в матрице кинематических коэффициентов, теми же дополнительными соотношениями, что и координаты. Заметим, что до сих пор было проблематичным вычисление силового поля в зависимых координатах в рамках традиционных вычислительных методов колебательной спектроскопии [7]. Формулы (45) и (46) снимают эту проблему, так как, если колебательная задача решена в независимых координатах, то в этих координатах можно вычислить смещения атомов по формуле (1), а затем, используя (45), (46), найти силовое поле в зависимых координатах.

#### Метод вычисления масштабирующих множителей

Масштабирование квантово-механических силовых полей выполняется по методу Пулаи [8] с применением преобразования силового поля по соотношению

$$K' = TKT, \quad (47)$$

где  $T$  является диагональной матрицей с элементами  $\sqrt{t_i}$ , через которые преобразуются сами силовые постоянные

$$K'_{ij} = \sqrt{t_i t_j} K_{ij}. \quad (48)$$

Нами предложен матричный метод вычисления масштабирующих множителей  $\sqrt{t_i}$ , который отличается от общепринятых [9,10] тем, что его применение не требует вычисления производных от частот по масштабирующим множителям. В основе метода лежит матричное соотношение [11]

$$T_i = (L\Omega L^{-1})_{ii}, \quad (49)$$

которое, как видно, по диагональным элементам правой части позволяет найти элементы матрицы масштабирования, используя лишь матрицу форм колебаний молекулы  $L$  и диагональную матрицу  $\Omega$  с элементами в виде отношения опытных и вычисленных частот колебаний

$$\Omega_i = \frac{\nu_i^{on}}{\nu_i^{выч}}. \quad (50)$$

Сам вычислительный процесс для нахождения матрицы масштабирования  $T$  складывается из следующих итерационных процедур:

1. На первом шаге матрица масштабирования полагается равной единичной матрице  $E$ .
2. Масштабируется исходное квантовое силовое поле:  $K1 = TKT = EKE$ .
3. Решается колебательное уравнение в независимых естественных координатах с заданной матрицей кинематических коэффициентов  $A$  и исходным квантовым силовым полем  $K1$ :  $AK1L1 = L1\Lambda1_{выч}$ . Из решения находятся нормированные формы колебаний  $L1$  и вычисленные частоты колебаний  $\nu1_i^{выч}$ .
4. В соответствии с выбранным отнесением опытных и вычисленных частот строится диагональная матрица отношения частот  $\Omega1$  с элементами  $\nu_i^{on} / \nu1_i^{выч}$ .
5. По (46) вычисляются элементы матрицы масштабирования:

$$T1_i = (L1\Omega1L1^{-1})_{ii}.$$

6. Для каждой совокупности эквивалентных по масштабированию естественных координат  $\gamma$  вычисляется средний масштабирующий элемент

$$T1 = \sum_{j=1}^{n_\gamma} \frac{T1_j}{n_\gamma},$$

где  $n_\gamma$  – число естественных координат в совокупности  $\gamma$  ( $n_\gamma = n_1, n_2, \dots, n_p$ ),  $p$  – число различных совокупностей эквивалентных по масштабированию координат.

7. Из средних масштабирующих элементов  $T1^{(\gamma)}$  строится матрица масштабирования  $T1_{cp}$  для всей молекулы.

8. Вычисляется матрица масштабирования для второго шага как произведение матрицы масштабирования предыдущего шага на  $T1_{cp}$

$$T2 = ET1_{cp}. \quad (51)$$

На втором шаге с помощью  $T2$  вычисляется силовое поле:  $K2 = T2K1T2$ .

Решается колебательное уравнение:  $AK2L2 = L2\Lambda2_{выч}$ .

Вычисляются элементы матрицы отношения частот:  $\Omega2_i = \nu_i^{on} / \nu2_i^{выч}$ .

Находятся элементы матрицы масштабирования:  $T2_i = (L2\Omega2L2^{-1})_{ii}$ .

Проводится их усреднение в пределах каждой эквивалентной по масштабированию совокупности координат:  $T2^{(\gamma)} = \sum_{j=1}^{n_\gamma} \frac{T2_j}{n_\gamma}$ .



Из средних масштабирующих элементов  $T2^{(\gamma)}$  строится матрица масштабирования  $T2_{cp}$  для всей молекулы.

Вычисляется матрица масштабирования для третьего шага как произведение матриц масштабирования первого шага на  $T2_{cp}$

$$T3 = T1_{cp} T2_{cp} . \quad (52)$$

Описанный матричный итерационный метод является сходящимся благодаря условиям (51), (52).

Если при масштабировании используются частоты колебаний изотопозамещенных молекул, то вводится дополнительное усреднение элементов матрицы масштабирования по изотопам. На шестом шаге процедуры находится средний масштабирующий элемент матрицы масштабирования для  $m$  изотопов

$$T1_{изот}^{(\gamma)} = \sum_{s=1}^m \frac{T2_s^{(\gamma)}}{m} ,$$

а на седьмом шаге процедуры матрица масштабирования  $T1_{cp}$  строится из средних элементов матрицы масштабирования для изотопов  $T1_{изот}^{(\gamma)}$ .

В системе зависимых естественных координат матрица нормированной формы колебаний  $L$  в (46) становится особенной из-за условия нормировки, так как нормировочный множитель для зависимых колебаний, имеющих нулевые частоты, тоже становится нулевым. Анализ этой проблемы показал, что в случае зависимых координат вместо  $L$  в (49) можно использовать ненормированную форму колебаний, т.е. собственные векторы колебательной задачи  $S_z$  в зависимых естественных координатах. Векторы  $S_z$  находятся из преобразования подобия

$$S_z^{-1} (A_z K_z) S_z = \Lambda \quad (53)$$

и по определению обратная матрица  $S_z^{-1}$  существует.

В связи с этим основное соотношение итерационного метода (46) легко обобщается на случай зависимых координат и принимает вид

$$T_i = (S_z \Omega S_z^{-1})_{ii} . \quad (54)$$

Матрица  $\Omega$  содержит дополнительно отношения нулевых частот для зависимых колебаний, которые полагаются равными единице.

### Программа расчета масштабирующих множителей

Описанные выше алгоритмы реализованы в виде общей программы расчета масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей. Кроме выходных данных из БП, в программе используются опытные частоты колебаний, на основе которых вычисляются масштабирующие множители и само силовое поле молекулы, а также частоты и формы колебаний молекулы в первом приближении.

В связи с тем, что масштабирующий множитель может относиться не к одной естественной координате, а к целой совокупности естественных координат эквивалентных по масштабированию, потребовалась процедура построения матрицы эквивалентности, в которой всем координатам одной совокупности ставится в соответствие один номер.

Число элементов в матрице  $T_i$  равно числу естественных координат. Чтобы учесть структурные особенности молекулы все естественные координаты разбиваются на *эквивалентные совокупности по масштабированию* подобно тому, как в симметричных молекулах все естественные координаты разбиваются на *эквивалентные совокупности по симметрии*. Эти совокупности могут совпадать, но совокупность по масштабированию может содержать и большее число координат. Ниже на рис.1 приведен пример такого разбиения с учетом симметрии для естественных координат молекулы *s*-тетразина и показана матрица эквивалентности, вводимая в программу для расчета.

Матрица эквивалентности представляет собой столбцовую матрицу с номерами масштабирующих множителей для всех естественных координат. Если координаты объединены в

одну совокупность по масштабированию, то им в матрице эквивалентности соответствует один и тот же номер. Как видно из рис.1, в *s*-тетразине введено 9 масштабировующих множителей.

Для больших молекул с числом атомов более 100 число зависимых естественных координат (число элементов матрицы эквивалентности) может превышать тысячу. Создавать такую матрицу вручную становится проблематичным. Поэтому с целью автоматизации процесса построения матрицы эквивалентности были введены индексы эквивалентности, которые вычисляются для деформационных координат на основе масс атомов и атомных номеров в таблице Менделеева для атомов, образующих координату, а для валентных координат дополнительно учитывается порядок связи. Для этого в программу введена таблица ковалентных радиусов атомов [12], которая указана ниже.

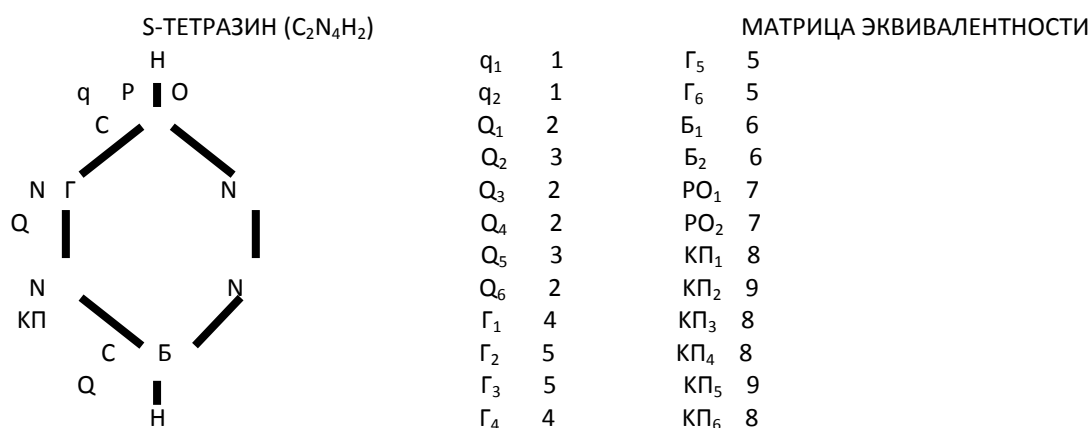


Рис.1 Естественные координаты q, Q, Г, Б, РО, КП и матрица эквивалентности *s*-тетразина

Таблица

Ковалентные радиусы атомов (ангстремы)

АТОМ	ОДИ-НАРНАЯ СВЯЗЬ	ДВОЙ-НАЯ СВЯЗЬ	ТРОЙ-НАЯ СВЯЗЬ	АТОМ	ОДИ-НАРНАЯ СВЯЗЬ	ДВОЙ-НАЯ СВЯЗЬ	ТРОЙ-НАЯ СВЯЗЬ
H	0.30	-	-	S	1.04	0.95	-
B	0.88	0.76	0.68	Cl	0.99	-	-
C	0.77	0.67	0.60	As	1.21	1.11	-
N	0.70	0.61	0.55	Se	1.17	1.08	-
O	0.66	0.57	-	Br	1.14	-	-
F	0.64	-	-	Sn	1.40	1.30	-
Si	1.17	1.07	1.00	Te	1.37	1.28	-
P	1.10	1.00	0.93	J	1.33	-	-

Процедура автоматизированного построения матрицы эквивалентности основана на следующих трех программах:

*программа KRad построения ковалентных радиусов для одинарных, двойных и тройных связей атомов;*

*программа NKR определения типов связей;*

*программа ZASV построения матрицы порядков связей.*

В качестве примера работы процедуры автоматизированного построения матрицы эквивалентности на рис.2 приведены порядки связей в *акридоне*, вычисленные по программе.



проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 28–37.

16. М.К. Березин, М.Л. Чернавина, Г.Н. Тен и др. Постановка и алгоритмизация обратной электронно-колебательной задачи на основе спектров резонансной флуоресценции. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. / под ред. проф. А. В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. – Вып. 16: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 43–51.

## ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОТКРЫТЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*А.Н. Бокарев, И.Л. Пластун*

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

Показано, что оптические свойства углеродных нанотрубок обуславливаются, в первую очередь, их размерами и структурой: увеличение длины нанотрубки фактически приводит к увеличению степени взаимодействия с приложенным излучением, вызывая дополнительные резонансные и поляризационные эффекты. Наличие примесей, как это видно из примера с карбоксильной группой приводит смещению резонансов в более высокочастотную область и существенному уменьшению интенсивности взаимодействия.

### Введение

В настоящее время объектами большого количества исследований являются углеродные нанотрубки, что обусловлено уникальностью их оптических, физико-химических и механических свойств, которые предоставляют возможность для создания принципиально новых устройств и материалов в различных сферах науки.

Углеродные нанотрубки представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров. Такие структуры могут состоять из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей. Углеродные нанотрубки были открыты Сумио Иидзимой в 1991 году [1].

Малые размеры, возможность получения необходимой электропроводности при синтезе и высокая механическая прочность делают нанотрубки желанным материалом для применения в технике, микроэлектронике, нейрокомпьютерных разработках, медицине и других сферах.

Одним из важных исследуемых параметров нанотрубок как объектов с новыми электрооптическими свойствами является тензор поляризуемости, который описывает изменение оптических свойств вещества в зависимости от направления распространения электромагнитного (лазерного) излучения [2]:

$$b_{ij} = \begin{vmatrix} b_{xx} & b_{xy} & b_{xz} \\ b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{vmatrix} \quad (1)$$

В тензоре (1) каждый элемент  $b_{ij}$  является дипольным моментом, индуцируемым в направлении оси  $i$  при действии электрического поля вдоль оси  $j$ . При этом недиагональные элементы попарно равны за исключением случая вращения плоскости поляризации света.

Структура нанотрубки представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат свёртки зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки, который задаёт хиральность нанотрубки, определяющую её электрооптические характеристики. Хиральность нанотрубок обозначается набором символов  $(n, m)$ , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат [3]. Существуют различные типы нанотрубок в зависимости от их хиральности. Нанотрубки типа  $(n, 0)$  называются «zigzag» нанотрубками (рис.

1), типа  $(n, n)$  – «armchair» нанотрубками (рис. 2), все остальные называются хиральными нанотрубками.

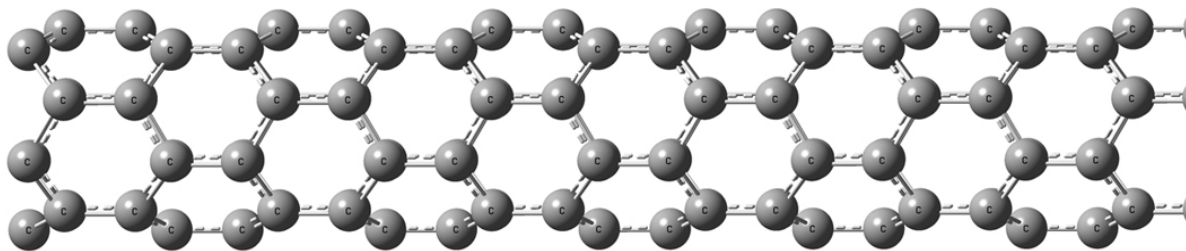


Рис. 1 Структура нанотрубки типа «zigzag»

Благодаря различиям в структуре углеродных нанотрубок они приобретают совершенно различные электрооптические свойства, определяемые их хиральностью. В зависимости от хиральности однослойная нанотрубка может проявлять свойства графита-полуметалла, не имеющего запрещённой зоны. Нанотрубка может обладать и свойствами полупроводника с шириной запрещённой зоны в пределах  $0,01-0,70\text{эВ}$ .

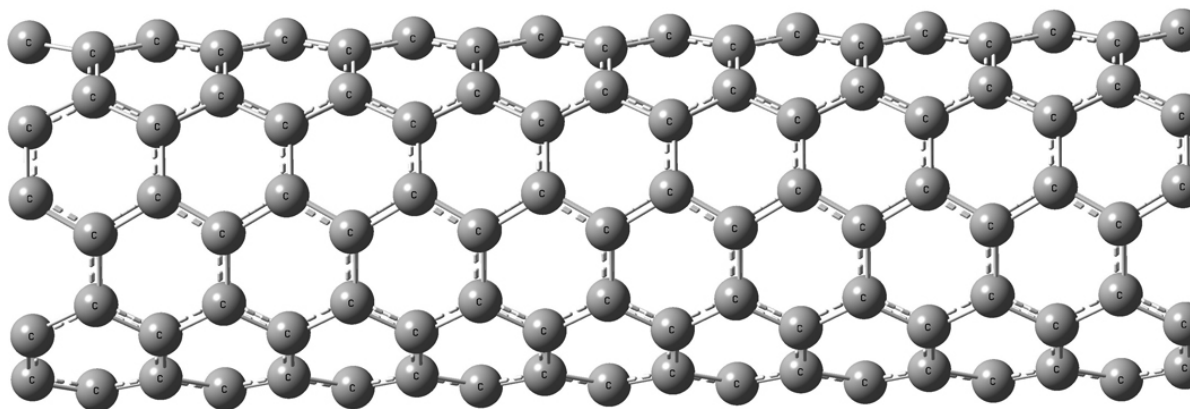


Рис. 2 Структура нанотрубки типа «armchair»

Целью данной работы является расчёт тензора поляризуемости и ИК-спектров для одностенных углеродных нанотрубок различной конфигурации с разными значениями длин для последующего анализа их оптических свойств.

## Результаты и обсуждение

Численное моделирование, включающее вычисление компонент тензора поляризуемости и расчёт ИК-спектра, проводилось с помощью программы Gaussian 09 [4], которая традиционно используется для решения задач в различных сферах вычислительной физики и химии. Процедуры численного моделирования ИК-спектра и расчёта тензора поляризуемости для одной нанотрубки в зависимости от сложности её структуры требуют большого количества вычислительных ресурсов и времени. Поэтому подобные исследования ранее не проводились и являются достаточно актуальными.

Численное моделирование проводилось с помощью метода V3LYP, в котором применяется представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации линейно-независимых функций, которые называются базисными [5]. В качестве базисных функций используется гауссовский тип функций в валентно-расщеплённом базисном наборе. Такие базисы отличаются повышенной точностью, что достигается представлением валентных орбиталей двумя наборами



функций. Валентно-расщеплённые базисы обозначаются M-NPG, где M обозначает количество простых гауссовых функций, входящих в состав базисной функции атомной орбитали, N и P показывают, что каждая валентная орбиталь состоит из двух базисных функций, первая из которых представляет собой линейную комбинацию N простых гауссовых функций, а вторая P простых гауссовых функций [5]. В нашем исследовании расчёт тензоров поляризуемости мы выполняли с использованием базисного набора 3-21G, в то время как для численного моделирования ИК-спектров был использован увеличенный базис 6-31G.

Нами были рассмотрены открытые одностенные углеродные нанотрубки конфигурации «armchair» с диаметром 6,8 Å и с хиральностью (5,5) с длиной в пределах от 1,23 Å до 23,37 Å; а также нанотрубки конфигурации «zigzag» с диаметром 3,8 Å и с хиральностью (5,0) имеющих длину от 2,86 Å до 41,38 Å.

Для каждого варианта были рассчитаны компоненты тензора поляризуемости. Полученные значения элементов тензора поляризуемости, рассчитанные для нанотрубок различной длины и различных типов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Значения компонент тензора поляризуемости для «armchair» нанотрубок в различных направлениях для различных длин нанотрубок

Длина, Å	xx	yy	zz
1,23	459,28	454,687	151,204
3,69	472,546	472,543	357,669
6,15	849,727	678,858	894,825
8,61	484,934	804,995	1517,63
11,07	844,558	844,556	1660,99
13,53	800,999	1045,29	3221,66
15,99	1517,72	1179,72	4397,5
18,45	1665,62	1306,37	5675,52
20,91	1347,72	1410,12	7086,58
23,37	2132,49	1546,84	8914,42

Таблица 2.

Значения компонент тензора поляризуемости для «zigzag» нанотрубок в различных направлениях для различных длин нанотрубок

Длина, Å	xx	yy	zz
2,86	179,729	179,729	195,836
7,14	298,58	295,381	664,798
11,42	400,25	394,845	1489,85
15,7	494,949	495,129	2783,7
19,98	620,511	616,952	4280,63
24,26	733,344	733,351	6096,01
28,54	821,811	813,145	8480,65
32,82	930,158	909,262	10263,6
37,1	1015,78	1013,94	16254,3
41,38	1124,66	1134,61	20079,2

Из анализа полученных результатов видно, что при увеличении длины нанотрубки конфигурации «zigzag» поляризуемость изменяется равномерно в поперечном направлении и неравномерно в продольном направлении, а увеличение длины нанотрубки конфигурации «armchair» приводит к неравномерным изменениям поляризуемости в обоих направлениях.

Таким образом, с увеличением длины нанотрубки резко возрастает степень поляризуемости, что приводит к существенному изменению оптических свойств.

Помимо тензора поляризуемости были рассчитаны ИК-спектры для нанотрубок обоих типов без примесей, а также с добавлением карбоксильной группы COOH (рис. 3 а, б). Включение данной примеси характерно для продуктов фирмы ALDRICH, используемых в реальных экспериментах [6].

В карбоксильной группе, входящей в углеродную нанотрубку, возможны различные варианты колебаний [7] (рис. 4).

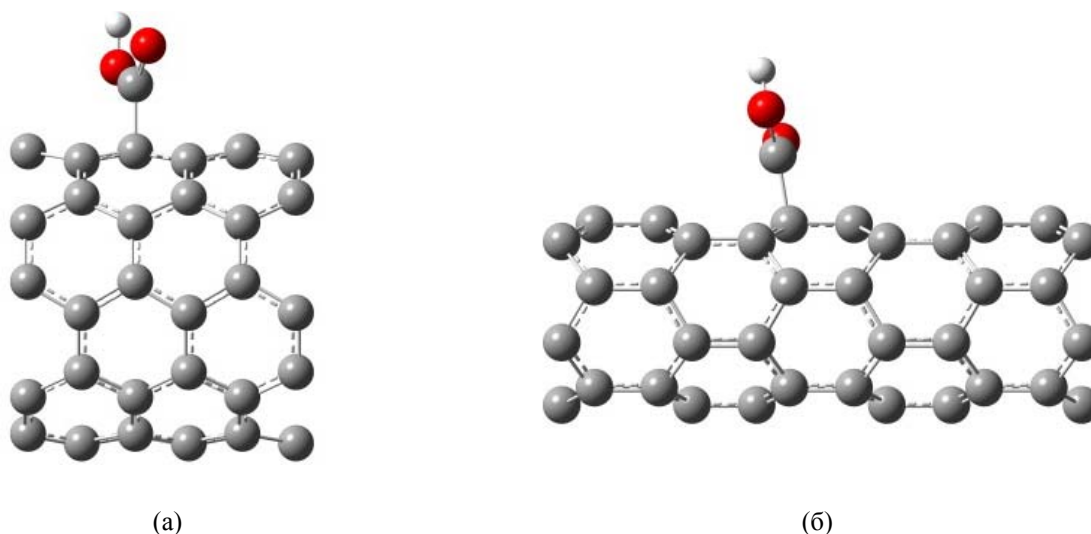


Рис. 3 Структура нанотрубки с карбоксильной группой – COOH: (а) типа «armchair» и (б) типа «zigzag»

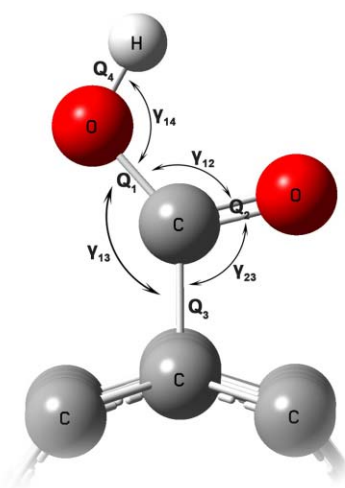


Рис. 4 Направления колебаний в карбоксильной группе

Все эти колебания находят отражение в ИК- спектре нанотрубки, проявляясь как резонансные пики на определённых частотах. На рисунках 5 и 6 представлены рассчитанные спектры для нанотрубок двух типов - «armchair» (рис.5) и «zigzag» (рис.6), не содержащих примесей и нанотрубок с присоединённой карбоксильной группой.

Видно, что в случаях нанотрубок с карбоксильной группой возникает резонансный пик на частоте  $\approx 3600 \text{ см}^{-1}$ , хорошо заметный для всех типов нанотрубок (рис.5 и 6). Этот пик соответствует колебаниям связи O-H [7], которые являются автономными, то есть не вызывают колебаний всей нанотрубки. Колебания остальных связей приводят к колебаниям всей нанотрубки, что выражается в существенном расхождении спектров так называемых «чистых» нанотрубок и нанотрубок с карбоксильной группой (рис.5 и 6).

Помимо влияния внедрённой карбоксильной группы было также исследовано влияние длины нанотрубки на ИК-спектр. Видно, что с увеличением длины нанотрубки резонансные пики постепенно смещаются в более высокочастотную область (рис. 7), причём максимальная интенсивность характерна не для наиболее длинной нанотрубки, а для нанотрубки средней длины

– 15,7Å. Этот факт свидетельствует о том, что наиболее интенсивный отклик на воздействующее излучение характерен для некоторой оптимальной длины нанотрубки, несмотря на то, что степень поляризуемости постоянно увеличивается с увеличением длины нанотрубок (см. Таблицу 2).

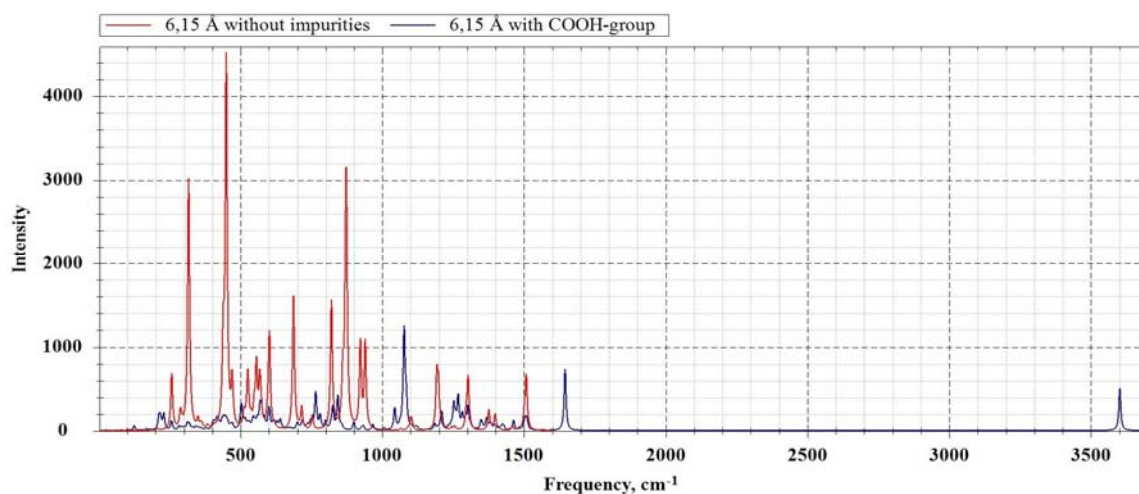


Рис. 5 ИК-спектры для «armchair» нанотрубки без примесей и для «armchair» нанотрубки с карбоксильной группой – COOH

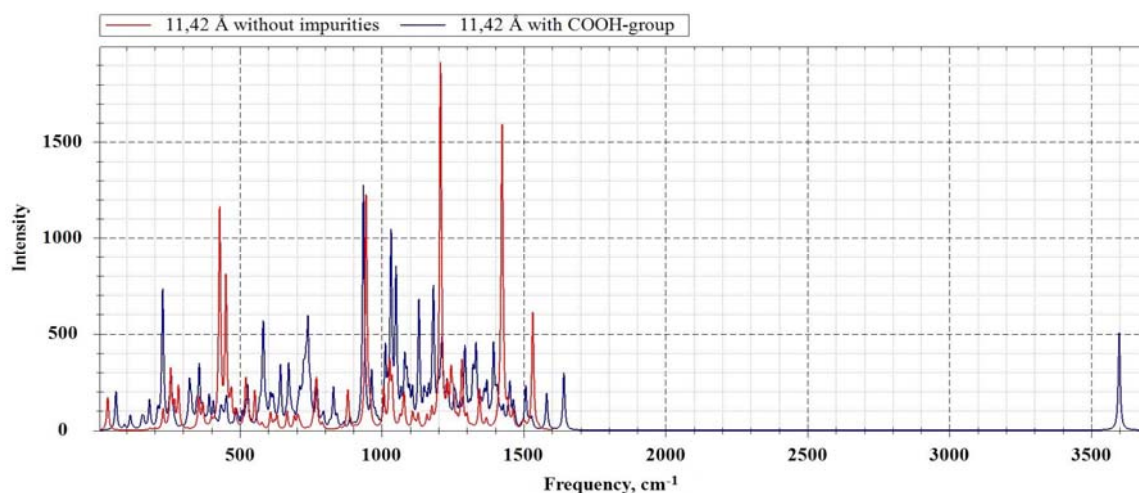


Рис. 6 ИК-спектры для «zigzag» нанотрубки без примесей и для «zigzag» нанотрубки с карбоксильной группой – COOH

## Заключение

В заключение необходимо отметить, что оптические свойства углеродных нанотрубок обуславливаются, в первую очередь, их размерами и структурой: увеличение длины нанотрубки фактически приводит к увеличению степени взаимодействия с приложенным излучением, вызывая дополнительные резонансные и поляризационные эффекты. Наличие примесей, как это видно из примера с карбоксильной группой (рис.5 и 6) приводит смещению резонансов в более высокочастотную область и существенному уменьшению интенсивности взаимодействия.

## Литература

1. S. Iijima // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56-58.
2. А.Н. Верещагин Поляризуемость молекул. М.: Наука. 1980. -177с.
3. А.В. Елецкий // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945-972.
4. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. Gaussian 09, revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

5. Е.В. Бутырская Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. -224с.
6. I.L. Plastun, D.A. Zimnyakov, A.N. Bokarev, et al. // IEEEExplore 2014. Laser Optics. 2014. International Conference. DOI: 10.1109/LO.2014.6886381
7. Л.М. Бабков, Г.А. Пучковская, С.П. Макаренко и др. Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. -Киев: Наукова думка. 1989. -160с.

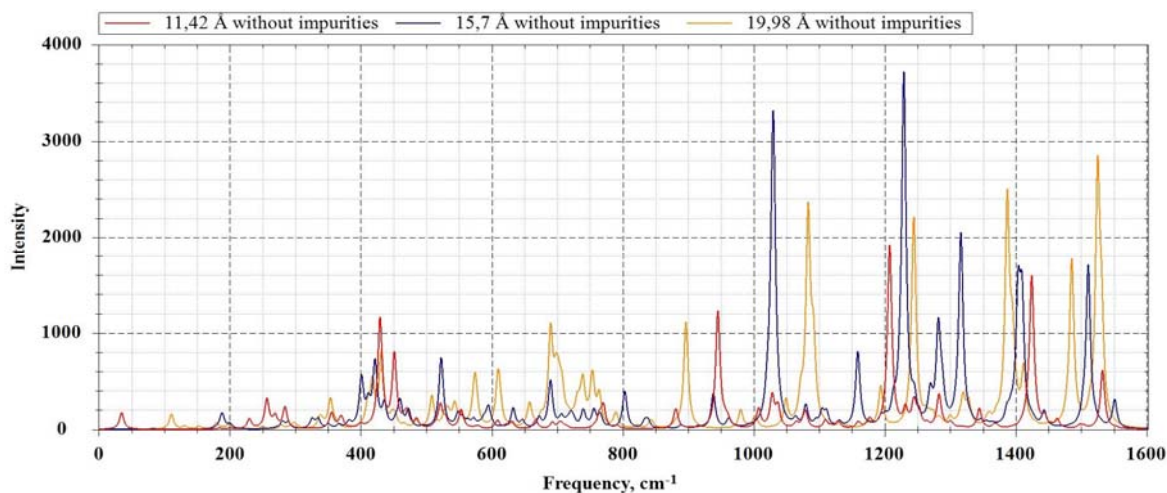


Рис. 7 Эволюция ИК-спектра для «zigzag» нанотрубки без примесей с увеличением длины.

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ ФЛАВОНА И ИЗОФЛАВОНА

*И.Т. Шагаудинова, Г.П. Стефанова, В.В. Смирнов,  
И.А. Крутова, О.М. Алыкова  
Астраханский государственный университет, Астрахань*

Представлены результаты модельных расчетов колебательных спектров бензо-гамма-пирона.

### Введение

Теоретическая интерпретация спектра фундаментальных колебаний флавоноидов – полифенильных соединений растительного происхождения [1], основанная на результатах квантовомеханических модельных оценок параметров адиабатического потенциала (силовых постоянных) требует обоснования достоверности результатов численного эксперимента. Это в первую очередь связано с тем, что имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам ряда флавоноидов касаются лишь отдельных спектральных диапазонов. Для примера сошлемся на публикации [2-6]. Поэтому предлагаемая в работах [7-11] интерпретация спектра фундаментальных колебаний для ряда гидроксизамещенных флавоноидов (флавоноидов) носит предсказательный характер. С обоснованием достоверности полученных авторами результатов можно согласиться, однако вопрос об интерпретации спектра фундаментальных колебаний бициклического фрагмента исследуемых флавоноидов требует дополнительного рассмотрения, поскольку в диапазоне  $1700-1000\text{ см}^{-1}$  проявляются дополнительно полосы деформационных колебаний как бензольного фрагмента флавоноидов, так деформационные колебания связей гидроксильных групп.

В данном сообщении для решения задачи предсказательных возможностей квантовомеханических методов молекулярной динамики для интерпретации спектра фундаментальных колебаний флавоноидов и изофлавоноидов осуществлен сравнительный анализ

экспериментальных и расчетных данных для характеристик полос гармонических колебаний бициклического фрагмента 1,4-нафтохинона, бензо-гамма-пирона, флавона и изофлавона (рис.1).

### Анализ спектра фундаментальных колебаний

Оптимизация геометрии молекул и расчет параметров адиабатического потенциала молекул осуществлялся в базисах 6-311G\*\*, 6-311+G\*\*, 6-311++G\*\* [12]. Как следует из информации, приведенной в табл.1-4, выбор базиса принципиального значения не имеет. Как показано в публикациях [7-11], максимальное смещение полос ( $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ ) имеет место для валентных и крутильных колебаний гидроксильных фрагментов, однако этот факт не сказывается на выборе признаков спектральной идентификации флавоноидов, с основным из которых относятся именно указанные колебания связей *ОН*.

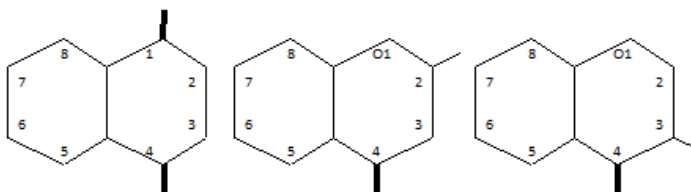


Рис. 1 1,4-нафтохинона, алфа- и бета-замещенных бензо-гамма-пирона

Модельные расчеты геометрических параметров рассматриваемых соединений представлены в табл.1. Они касаются длин валентных связей и валентных углов бициклического фрагмента, для которых отклонение от параметров бензола превышает величину  $0.01 \text{ \AA}$  и  $1^\circ$ . Отметим 1,4-нафтохинон, бензо-гамма-пирон обладают симметрией  $C_s$ , флавоны и изофлавоны имеют симметрию  $C_1$ . Лишь в этом случае для них удается воспроизвести частоту крутильного колебания бензольного фрагмента относительно бициклического. Проявляющейся некомпланарностью атомов бициклического фрагмента можно пренебречь, как естественным результатом использования численных методов технологии «Gaussian» [12].

Таблица 1  
Длина связей ( $R$ ,  $\text{Å}$ ) и валентных углов ( $A$ ,  $^\circ$ ) в молекулах 1,4-нафтохинона (1,4-Н), бензо-гамма-пирона (БГП), флавона (Ф) и изофлавона (ИФ)

	1,4-Н	БГП	Ф	ИФ		1,4-Н	БГП	Ф	ИФ
$R(1,2)$	1.48	1.35	1.36	1.35	$A(2,3,4)$	122	121	123	119
$R(1,9)$	1.49	1.37	1.37	1.37	$A(4,3,X)$	115	119	117	122
$R(2,3)$	1.34	1.34	1.36	1.35	$A(3,4,10)$	117	113	114	114
$R(CC)$	-	-	1.48	1.48	$A(3,4,O)$	121	124	123	124
$R(3,4)$	1.48	1.46	1.46	1.48	$A(10,4,O)$	122	123	123	122
$R(4,10)$	1.49	1.48	1.48	1.48	$A(4,10,5)$	120	121	122	121
$R(4,O)$	1.22	1.22	1.22	1.22	$A(1,9,10)$	121	122	122	121
$R(7,8)$	1.39	1.38	1.38	1.38	$A(1,9,8)$	120	117	117	117
$R(9,10)$	1.41	1.40	1.38	1.39	$A(8,9,10)$	120	122	122	122
$A(1,2,3)$	117	125	122	126	$A(10,5,H)$	118	117	117	117
$A(1,2,X)$	115	111	112	111	$A(6,5,H)$	122	122	122	122
$A(3,2,X)$	122	125	126	123	$A(7,8,H)$	122	122	122	122

Сравнение результатов модельных расчетов спектра фундаментальных колебаний 1,4-нафтохинона и бензо-гамма-пирона с имеющимися данными экспериментальной интерпретации в диапазоне 1700-750 представлено в табл.2. Полосы низкой интенсивности из рассмотрения исключены, как не представляющие интерес для спектральной идентификации соединений. Имеющиеся хорошее соответствие в частотах гармонических колебаний, отнесенных к валентным связям и валентным углам бициклического фрагмента, следует считать надежным обоснованием



достоверности квантовых расчетов. Различие в интенсивности полос следует рассматривать как локальное влияние связи C1=O на электронную структуру шестичленного цикла.

Данные, приведенные в табл. 3, позволяют считать, что результат предложенного отнесения частот фундаментальных колебаний для изофлавона является достоверным, а влияние замещения атома водорода в 2- и 3- положениях бензо-гамма-пирона на бензольный фрагмент (что и приводит, соответственно, к молекулам флавона и изофлавона) носит локальный характер. Сказанное подтверждается сравнением характеристик полос валентных и деформационных колебаний бициклического фрагмента в табл. 2 и 3.

Мы не располагаем экспериментальными данными по колебательным спектрам гидроксизамещенных бензо-гамма-пирона, а потому данные табл.4, относящиеся к интерпретации колебательного спектра 2-(альфа) и 3-(бетта) моногидроксibenзо-гамма-пирона, следует считать предсказательными. Достоверность указанных данных можно обосновать общим характером поведения полос валентных и деформационных колебаний связей бициклического фрагмента при замещении в указанных положениях. Достаточно сопоставить характеристики полос, представленных в таблицах 3 и 4. Следует только учесть, что для конформера 3b моногидроксibenзо-гамма-пирона имеет место внутримолекулярное взаимодействие между атомом водорода гидроксильного фрагмента и связью C4=O. Механизмом этого взаимодействия является водородная связь. Данный вопрос подробно освещен в публикациях [7-11], посвященных спектроскопической идентификации гидроксизамещенных флавона.

Таблица 2

Интерпретация колебаний в молекулах 1,4-нафтохинона и бензо-гамма-пирона

Форма колеб.	ν <sub>экс</sub> [13]	6-311G**			6-311+G**			6-311G**			6-311+G**		
		ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР
Q <sub>C=O</sub>	1680	1683 <sup>d</sup>	360	213	1667	408	305	1690	344	57	1672	424	90
Q,β,γ	1604	1612	29	9	1609	33	8	1612 <sup>d</sup>	98	61	1608 <sup>d</sup>	101	82
Q,β,γ	1586	1581	61	62	1577	71	81	1567	10	17	1563	11	22
β,Q	1460	1449	1	2	1447 <sup>d</sup>	1	3	1459 <sup>d</sup>	97	3	1458	96	4
β,Q	1374	1347	3	20	1348	2	18	1387	48	4	1387	48	3
β,Q	1325	1318	12	2	1318	14	3	1333	71	22	1333	72	26
β,Q	1292	1274 <sup>d</sup>	260	30	1274 <sup>d</sup>	268	43	1305	119	4	1305	118	6
β,Q	-	-	-	-	-	-	-	1247	32	2	1247	32	1
β,Q	1224	1214	0	6	1214	1	7	1225	9	13	1226	11	13
β,Q	1159	1152	0	10	1152	0	9	1181	7	19	1180	9	24
β,Q	1144	1129	30	49	1131	29	59	1118	25	10	1118	26	11
β,Q	1052	1040 <sup>d</sup>	17	8	1041 <sup>d</sup>	21	7	1031	16	24	1031	18	27
β,Q	1021	1007	39	22	1006	36	32	1002	19	3	1002	19	5
Q,γ	692	682	2	9	685	2	11	709	1	21	708	1	26
ρ,χ	769	764	84	0	761	91	1	773	52	0	768	76	1

**Примечание.** Частоты колебаний в см<sup>-1</sup>, интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР в Å<sup>4</sup>/а.е.м. Индексами <sup>d</sup> помечены дублиеты полос.

Общей закономерностью колебательных спектров бензо-гамма-пирона, флавона, изофлавона и их гидроксизамещенных соединений является низкая интенсивность большинства полос в диапазоне ниже 1000 см<sup>-1</sup>. Исключение составляют активные в ИК спектре полосы, отнесенные к крутильным колебаниям гидроксильных фрагментов. За подробности отправляем к публикациям [7-11].

### Заключение

Представленные результаты модельных расчетов колебательных спектров бензо-гамма-пирона, его альфа и бета замещенных дают основание утверждать, что предсказательные расчеты структуры и колебательных спектров соединений данного класса следует считать достоверными и использовать полученные данные в задачах спектроскопической идентификации позиционных таутомеров и конформеров гидроксизамещенных флавона и изофлавона (флавоноидов).

Таблица 3

Интерпретация колебаний в молекулах флавона и изофлавона

Флаван						Изофлаван					
Форма колеб.	V <sub>эксп</sub>		V <sub>выч</sub>	ИК	КР	Форма колеб.	V <sub>эксп</sub>		V <sub>выч</sub>	ИК	КР
	[14]	[15]					[14]	[15]			
Q <sub>C=O</sub>	1634	1646	1678	439	211	Q <sub>C=O</sub>	1634	1646	1672	231	93
Q,β	1611	1606	1604 <sup>t</sup>	151	1188	Q,β,γ	1611	1606	1606 <sup>t</sup>	104	689
Q,β,γ	1592	1586	1566	42	224	Q,β,γ	1592	1586	1570 <sup>2</sup>	33	59
β	1504	1504	1488	17	29	β	1504	1504	1490	17	21
β,Q,γ	1452	1460	1460 <sup>d</sup>	108	20	β,Q	1452	1460	1463 <sup>d</sup>	130	9
Q,β	–	1439	1443	24	23	β,Q	–	1439	1440	8	6
Q,β	1361	1387	1352	354	122	β,Q	1361	1387	1357	51	11
Q,β	1326	1331	1325 <sup>d</sup>	22	31	β,Q	1326	1331	1341	92	2
Q,β	1280	1278	1298	54	1	β,Q	–	–	1323 <sup>d</sup>	95	114
β,Q	–	1275	1267	5	59	Q,β	–	1267	1284 <sup>d</sup>	67	71
β,Q	1239	1241	1226	20	159	Q <sub>CC</sub> ,β	1239	1226	1219	94	75
Q <sub>CC</sub> ,β	–	1223	–	3	95	Q,β	1210	1210	1197	12	38
Q,β	1210	1207	1210	36	86	β	1003	–	1009	15	42
β'	1158	1180	1181	12	39	γ	–	993	993	0	73
Q,β	1031	1038	1029	14	20	γ	–	–	874 <sup>d</sup>	26	14
Q,γ	1003	1008	–	9	34	ρ,χ	–	769	763	89	1
γ	–	991	993	2	75	γ	731	–	738	8	32
χ,ρ	–	770	769	59	2	ρ,χ	–	687	695	36	1

Таблица 4

Интерпретация колебаний конформеров гидроксибензо-гамма-пирина

2-гидроксибензо-гамма-пирина							3-гидроксибензо-гамма-пирина						
Форма колеб.	Ka			Kb			Форма колеб.	Kb			Ka		
	v <sub>выч</sub>	ИК	КР	v <sub>выч</sub>	ИК	КР		v <sub>выч</sub>	ИК	КР	v <sub>выч</sub>	ИК	КР
Q <sub>C=O</sub>	1686	377	49	1685	334	44	Q <sub>C=O</sub>	1661	50	34	1691	298	61
Q,β,γ	1661	231	33				Q,β,γ	1647	278	133	1628	43	82
Q,β,γ	1610	45	36	1617 <sup>d</sup>	398	64	Q,β,γ	1610	75	67	1609	62	36
β,Q	1575	22	13	1570	71	12	β,Q	1566	2	31	1570	1	26
β,Q	1455	63	4	1456	84	2	β,Q	1467	67	16	1462 <sup>d</sup>	107	8
β,Q	–	–	–	1429	242	1	β <sub>ОН</sub> ,β	1424	113	2	1414	24	2
β <sub>ОН</sub> ,β,Q	1388	632	4	–	–	–	β,Q	1345	45	22	1343	11	19
β <sub>ОН</sub> ,β	1321	10	15	1323	3	18	β,Q	1317	61	21	1315	11	14
β,Q	1292	27	4	1295	82	2	β,Q	1278	155	6	1279	72	7
β <sub>ОН</sub> ,β	1250	77	2	1243	275	1	β,Q	1261	20	10	–	–	–
β,Q	1228	9	8	1226	38	9	β,Q	–	–	–	1222	38	22
β,Q	1196	13	25	1204	30	30	β <sub>ОН</sub> ,β	1205 <sup>d</sup>	335	27	1201	112	7
β <sub>ОН</sub> ,β	1165	174	11	1169	159	4	β <sub>ОН</sub> ,β	–	–	–	1172	287	9
ρ	762	80	1	765	107			757	66	1	759	65	1

## Литература

1. Ю.С. Тараховский, Ю.А. Ким, Б.С. Абдраимов и др. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Synchronbook. 2013. 310 с.
2. M. Henczowski, M. Kozacz, D. Nowak, et al. // Acta Polon. Pharm. - Drug Research. 2001. Vol. 58, № 6. P. 415-420.
3. M.V. Canamares, J.R. Lombardi, M. Leona // Morana RDD. 2008. № 3. P.81-88.
4. N. Sundaraganesun, G. Mariappan, S. Monoharan // Spectrochim. Acta. 2012. Vol.72A. №2. P.67-76.
5. C. Corredor, T. Teslova, M.V. Canamares, et al. // Vibrational spectroscopy. 2009. Vol.49. P.190-195.
6. A. Vavra, R. Linder, K. Kleinerms // Chem. Phys. Letters. 2008. Vol.463. P.349-352.
7. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова, и др. //Естественные науки . 2013. № 1 (42). С. 105-111
8. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки .2013. № 1 (42). С. 111-118

9. И.Т. Шагаутдинова, Д.М. Нуралиева, М.Д. Элькин Моделирование структуры и динамики конформеров лютеалина. // Проблемы оптической физики и биофотоники SFM-2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Новый ветер 2013. С 165-170.
10. М.Д. Элькин, И.Т. Шигаутдинова, В.В. Смирнов и др. // Естественные науки. 2012. №37(3). С.161-167.
11. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, А.М. Лихтер и др. //Естественные науки .2012. № 4 (41). С.133 - 140
12. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Pittsburg PA.: Gaussian Inc. 2003.
13. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, И.И. Гордеев // Прикаспийский журнал: высокие технологии и управление. 2009. № 3 (7). С. 48-54.
14. В.Ф. Пулин, П.М. Элькин, М.А. Эрман // Вест. Саратов. гос. техн. ун-та. 2011. № 3 (37). С. 91-95.
15. Y. Erdogdu, O. Unsalan, M.T. //Turk J. Phys. 2009. Vol.33. P. 249-259.

## СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТАУТОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ ДИГИДРОКСИИЗОФЛАВОНОВ

М.Д. Элькин<sup>1</sup>, И.Т. Шагаутдинова<sup>2</sup>, В.Ф. Пулин<sup>1</sup>, О.Н. Гречухина<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Астраханский государственный университет, Астрахань

В работе представлены результаты, которые дают основание считать, что метод функционала плотности DFT/b3LYP можно использовать для построения достоверных структурно-динамических моделей гидроксизамещенных изофлавонов и выявления признаков спектроскопической идентификации конформеров соединений.

### Введение

Дигидроксиизофлавоны (Рис.1) относятся к классу полифенильных соединений природного происхождения – флавоноидам, возрастающий интерес к которым связан с их известной биологической активностью. За освещением этого факта отсылаем к монографии [1]. Отметим только, что экспериментальное и теоретическое исследование колебательных спектров данного класса соединений коснулось незначительного (из ~8000) представителей класса. Однако и имеющиеся в периодической литературе данные по спектрам ИК и КР представлены лишь отдельными спектральными диапазонами. Примером могут служить публикации [2-5].

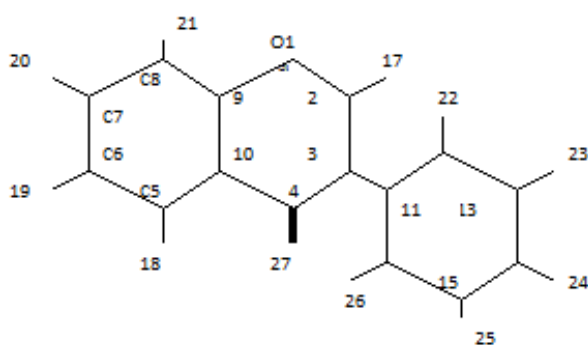


Рис. 1 Молекулярная структура изофлавона

Целью данного сообщения является теоретическая интерпретация колебательных спектров позиционных таутомеров дигидроксиизофлава. При этом мы ограничились таутомерами, в которых атом водорода гидроксильного фрагмента образует водородную связь с атомом кислорода связи С=О (конформер 18а) и конформерами 17а и 17б, где проявляется взаимодействие между указанными конформерами и фрагментом ОН в позициях 22 (2') и 26(6'). Выделенные позиционные таутомеры энергетически предпочтительнее остальных таутомеров дигидроксиизофлавонов, существенно отличаются они и положением в спектре полос валентных и крутильных колебаний связей ОН. Возможность интерпретации спектра предоставляют

современные квантовомеханические методы оценки параметров адиабатического потенциала. Таковым нами выбран метод функционала плотности DFT/b3LYP, реализованный в виде сервисной информационной технологии «Gaussian» [6].

При таком подходе необходимо обосновать достоверность получаемых результатов. Здесь можем аргументировать тем, что для ряда гидроксифлавонов используемая методика модельных расчетов структуры и спектра себя оправдала [7-12].

### Анализ результатов численного эксперимента

В табл. 1 сопоставлены результаты оценки геометрических параметров (длин валентных связей и валентных углов) флавона и изофлавона. Заметному изменению (~5°) подвержены валентные углы, связанные с положением фенильного фрагмента. Аналогичная ситуация имеет место при замещении атома водорода на гидроксильную группу (как в бициклическом, так и в фенольном фрагменте). Подробнее изложено в публикации [7].

Таблица 1

Оценка длин связей (R Å) и валентных углов (в °) в флавоне (Ф) и изофлаване (ИФ)

	Ф	ИФ		Ф	ИФ		Ф	ИФ		Ф	ИФ
R(1,2)	1.36	1.35	R(4,27)	1.22	1.22	A(2,3,4)	123	119	A(1,6,5)	122	121
R(1,6)	1.37	1.37	R(7,8)	1.38	1.38	A(4,3,X)	117	122	A(1,6,10)	117	117
R(2,3)	1.36	1.35	R(9,10)	1.38	1.39	A(3,4,5)	114	114	A(5,6,10)	122	122
R <sub>c-c</sub>	1.48	1.48	A(1,2,3)	122	126	A(3,4,27)	123	124	A(5,7,18)	117	117
R(3,4)	1.46	1.48	A(1,2,X)	112	111	A(5,4,27)	123	122	A(8,7,18)	122	122
R(4,5)	1.48	1.48	A(3,2,X)	126	123	A(4,5,7)	122	121	A(9,10,21)	122	122

Нелишне отметить, что гидроксизамещение приводит к изменению параметров циклических фрагментов в пределах 0.01 Å для валентных связей и 1° для валентных углов. Этот факт зафиксирован и в полигидроксифлаволах.

Существенно иная ситуация для двугранных углов, определяющих взаимное расположение бициклического и фенольного фрагментов. Ее наглядно иллюстрирует табл. 2.

Таблица 2

Оценка некомпланарности бициклического и фенильного фрагмента в дигидроксиизофлаволах

Двугранные Углы (°)	18	17_18		18_22		18_26		17		17-22		17-26	
		Каа	Каб	Каа	Каб	Каа	Каб	Каа	Кbb	Каб	Каа	Каб	
D(2,3,11,12)	41	47	53	56	41	62	41	47	52	59	68	48	
D(2,3,11,16)	-140	-134	-127	-124	-139	-118	-136	-134	-129	-124	-114	-130	
D(4,3,11,12)	-139	-133	-128	-126	-138	-116	-137	-133	-130	-122	-112	-134	
D(4,3,11,16)	40	46	52	54	41	64	46	46	50	55	67	48	

Таблица 3.

Интерпретация валентных и крутильных колебаний гидроксильного фрагмента в конформерах позиционных таутомеров моногидроксиизофлавона

Таутомер	Валентные колебания( $\nu_{OH}$ )						Крутильные колебания( $\chi_{OH}$ )					
	Конформер А			Конформер В			Конформер А			Конформер В		
	$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР
2(17)	3664	132	137	3597	187	99	346	83	3	496	86	2
5(18)	3188	413	79	3677	62	172	839	88	1	410	65	7
6(19)	3694	69	117	3700	86	204	360	115	3	306	107	3
7(20)	3694	99	198	3692	85	173	362	109	3	375	116	4
8(21)	3696	85	179	3668	76	61	332	90	3	392	111	5
2'(22)	3655	90	89	3696	60	140	429	41	3	335	84	3
3'(23)	3697	47	98	3697	68	175	333	103	3	333	105	4
4'(24)	3695	76	201	3695	78	192	340	120	4	348	106	3
5'(25)	3697	67	170	3692	52	91	327	100	3	356	105	2
6'(26)	3696	60	140	3296	806	338	335	84	3	750	47	12

Примечание. Частоты колебаний  $\nu$  в  $см^{-1}$ , интенсивности в спектрах КР в  $км/моль$ , в спектрах КР в  $\text{Å}/аеи$

Сопоставление данных табл. 3 и 4 дают возможность сделать вывод о том, если гидроксифрагменты не находятся по отношению друг к другу в ортоположениях, то положение и интенсивности полос валентных колебаний связей ОН хорошо коррелируют с характеристиками полос позиционных таутомеров моногидроксиизофлавона. Для крутильных колебаний связей ОН смещение положения полос может иметь место. В табл 4 для таких таутомеров задействованы две строки.

Данные табл.4 являются основными признаками спектральной идентификации позиционных таутомеров и конформеров дигидроксиизофлавона. Дополнительными признаками могут служить положение и интенсивность полос в диапазоне 1600-1100 см<sup>-1</sup>. В таблицах 4 и 5 приведены полосы из указанного диапазона, относительные интенсивности которых различаются более чем вдвое (для ряда таутомеров и на порядок).

Отметим общие закономерности в поведении интенсивностей полос в указанном диапазоне. При наличии внутримолекулярной водородной связи (5a конформер) полосы, отнесенные к деформационным колебаниям связей ОН ( $\nu_{ОН}$ ) смещаются в высокочастотный диапазон колебательного спектра. Этот факт был зафиксирован и гидроксифлавонах. Аналогичным образом проявляется и водородная связь для конформера 6'б. Наличие дублетов ( $\Delta\nu \sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) есть результат того факта, что в указанный диапазон попадают деформационные колебания связей ОН и СН. Их различие по форме носит условный характер.

Таблица 4.  
Интерпретация валентных и крутильных колебаний гидроксильного фрагмента в конформерах позиционных таутомеров дигидроксиизофлавона

Тип таутомера	Каа						Kab					
	$\nu_{ОН}$			$\chi_{ОН}$			$\nu_{ОН}$			$\chi_{ОН}$		
18_17	3140	490	88	853	56	1	3162	473	96	846	81	1
18_19	3167	434	109	816	89	1	3197	402	88	830	94	1
	3638	85	85	432	93	3	3701	89	210	282	86	2
18_20	3142	442	84	856	84	1	3167	438	83	848	73	0
18_21	3236	380	96	814	93	1	3271	329	93	805	71	1
	3703	84	184	259	71	1	3680	68	65	332	99	2
18_22	3264	396	78	852	88	2	3236	432	80	861	86	1
	3729	90	94	414	57	2	3767	63	142	334	84	3
18_23	3189	413	81	839	109	1	3187	418	83	838	77	1
18_24	3186	420	76	840	103	1	3187	419	75	840	103	1
18_25	3190	416	81	840	80	1	3194	412	80	841	103	1
18_26	3171	423	78	845	81	1	3259	512	40	815	101	12
	3700	68	115	301	48	2	3371	572	359	711	47	4
17_19	3598	195	97	499	80	2	3597	196	98	499	78	2
17_20	3598	188	102	495	87	3	3598	187	100	493	91	3
17_21	3599	188	97	504	54		3594	192	95	500	60	2
	3697	83	172	336	58		3665	79	54	403	62	2
17_22	3381	568	90	634	25	2	3378	570	90	635	24	2
	3696	76	126	342	37	1	3696	76	126	343	35	1
17_23	3588	202	110	522	48	4	3582	215	119	523	67	3
17_24	3597	186	92	501	109	2	3599	186	91	500	112	2
17_25	3579	227	128	510	61	2	3567	232	122	517	42	1
	Kbb						Kba					
17_26	3560	242	80	534	65	14	3660	141	131	394	41	5
	3257	723	310	767	120	2	3334	635	375	721	52	14



Таблица 5.

Интерпретация колебаний циклических фрагментов  
в конформерах позиционных таутомеров дигидроксиизофлавона

Тип таутомера	Форма колебан	$\nu_{\text{выч}}$	Максимум		Каа		Каб	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
18_17	$\beta, Q$	1422	275	11	0.0	0.0	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1403	404	140	1.0	1.0	0.0	0.0
	$\beta, \beta_{\text{OH}}$	1286 <sup>d</sup>	240	171	0.3	0.9	1.0	1.0
	$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1206 <sup>d</sup>	106	5	0.1	1.0	1.0	0.5
18_19	$Q, \beta, \gamma$	1576 <sup>d</sup>	16	251	0.9	1.0	1.0	0.3
	$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1472 <sup>d</sup>	238	26	0.2	0.9	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1446	423	11	1.0	1.0	0.0	0.9
18_20	$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1418	119	25	0.2	0.4	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1244	366	122	0.1	1.0	1.0	0.6
	$\beta, Q$	1222	213	3	1.0	1.0	0.0	0.0
	$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1187 <sup>d</sup>	197	32	1.0	0.6	0.3	1.0
18_21	$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1474	382	39	1.0	1.0	0.0	0.0
	$\beta, Q$	1445	109	37	0.2	0.4	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1311 <sup>d</sup>	78	182	0.6	0.1	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1287	57	261	1.0	1.0	0.0	0.0
	$\beta, Q$	1164	142	7	0.0	0.0	1.0	1.0
18_22	$\beta, Q$	1498	35	38	0.0	0.0	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1353	89	16	0.0	0.0	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1332	105	18	1.0	1.0	0.6	0.3
	$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1239	236	85	1.0	0.3	0.9	1.0
18_23	$\beta, Q$	1479	179	49	0.7	0.3	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1177	188	21	1.0	1.0	0.3	0.3
	$\beta, Q$	1159	137	20	0.6	0.2	1.0	1.0
18_24	$Q, \beta, \gamma$	1575	82	177	1.0	0.4	0.9	1.0
18_25	$Q, \beta, \gamma$	1576	132	310	1.0	0.4	0.6	1.0
	$\beta, Q$	1296	274	182	1.0	1.0	0.4	1.0
18_26	$Q, \beta, \gamma$	1572 <sup>d</sup>	153	226	0.5	0.1	1.0	1.0
	$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1475 <sup>d</sup>	246	86	0.5	0.1	1.0	1.0
	$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1400 <sup>d</sup>	108	54	0.0	0.0	1.0	1.0
	$\beta, Q$	1335 <sup>d</sup>	182	63	0.7	0.1	0.4	0.1

### Заключение

Представленные результаты дают основание заявить, что метод функционала плотности DFT/b3LYP можно использовать для построения достоверных структурно-динамических моделей гидроксизамещенных изофлавона и выявления признаков спектроскопической идентификации конформеров соединений. Основными из них следует считать полосы, отнесенные к валентным и крутильным колебаниям связей ОН. Именно характеристики этих полос позволяют зафиксировать наличие сильной и средней внутримолекулярной водородной связи в гидроксизофлавонах. В диапазоне 1600-1100  $\text{см}^{-1}$  не исключено наличие полос, интенсивность которых различается на порядок, что может также являться надежным признаком спектроскопической идентификации конформеров.

### Литература

1. Ю.С. Тараховский, Ю.А. Ким, Б.С. Абдраимов и др. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушино: Synchronbook. 2013. 310 с.
2. T. Teslova, C. Corredor, R. Livingston, et al. // J. Raman Spectroscopy. 2007. Vol. 38. P. 802–818.
3. A. Vavra, R. Linder, K. Kleinermans // Chem. Phys. Letters. 2008. Vol.463. P. 349–352.
4. M.V. Canamares, J.R. Lombardi, M. Leon // Morana. 2009. Vol. 6. P. 81–88.
5. M. Heneczowski, M. Kopacz, D. Nowak, et al. // Acta Polonial Pharmaceutica. 2001. Vol. 57. № 6. P. 415–420.
6. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.V. Schlegel et al. Pittsburg PA.: Gaussian Inc. 2003.
7. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.Ю. Степанович и др. // Естественные науки. 2012. №4 (41). С. 133–140.

8. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки .2013. № 1 (42). С. 111-118
9. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки .2013. № 1 (42). С. 105-111
10. П.М. Элькин, И.Т. Шигаутдинова, О.В. Пулин и др. Интерпретация колебательных спектров апигенина. // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2012. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Новый ветер. 2012. С 102-106.
11. И.Т. Шагаутдинова, Д.М. Нуралиева, М.Д. Элькин Моделирование структуры и динамики конформеров лютеалина. // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Новый ветер 2013. С 165-170.
12. И.Т. Шагаутдинова, М.Д. Элькин, А.М. Лихтер и др. Интерпретация колебательных спектров мориана. // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Новый ветер 2013. С 174-178.

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КЕМФЕРОЛА

*П.М. Элькин<sup>1</sup>, В.М. Карташев<sup>2</sup>, О.Н. Гречухина<sup>1</sup>, А.Р. Гайсина<sup>2</sup>*

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

*<sup>2</sup>Каспийский институт речного и морского транспорта, Астрахань*

Представлены результаты модельных расчетов структуры и колебательных спектров конформеров кемферола, их сравнение с аналогичными данными по ди-, три-, тетрагидроксизамещенным флаванола. Установлено, что наличие внутримолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомов кислорода связи С=О проявляется в спектре существенным смещением частоты валентного и крутильного колебания. Валентные колебания связей бензольного и бициклического фрагмента, а также связи С=О проявляются в интервале 1730-1600 см<sup>-1</sup>. Отдельные полосы из указанного диапазона можно использовать в задаче спектральной идентификации конформеров флавоноидов. Для выявления признаков спектральной идентификации конформеров следует использовать различие в интенсивностях полос в диапазоне 1600-110 см<sup>-1</sup>.

### Введение

Кемферол (3,5,7,4'-тетрагидроксифлавоноид) как известный представитель соединений группы флавоноидов относится к биомолекулам растительного происхождения. Спектр биохимического и фармакологического воздействия флавоноидов на клеточные структуры живого организма весьма широк. Отсюда и известный научный интерес к изучению структуры и физико-химических свойств этого представительного по численности (~8000) класса соединений. За подробностями отправляем к монографии [1].

В научном сообществе принята точка зрения, согласно которой основные физико-химические свойства соединения определяются формой адиабатического потенциала (как характеристикой строения электронной оболочки молекул). Форма адиабатического потенциала проявляется в оптических спектрах молекул. Доминирующая информативность, несомненно, принадлежит колебательным спектрам (ИКС и СКР).

На сегодняшний день доминирующим является подход, основанный на использовании неэмпирических или гибридных методов квантовой механики молекул для оценки параметров адиабатического потенциала в рамках методов функционала плотности [2].

Для кемферола мы не располагаем даже и такими экспериментальными данными. Поэтому предлагаемая теоретическая интерпретация возможных 18-ти конформеров кемферола (Рис.1) носит предсказательный характер. поэтому для обоснования достоверности результатов модельных расчетов структуры и спектра проведено их сопоставление соответствующими молекулярными параметрами, представленными в публикациях [3-11].

### Результаты модельных расчетов структуры и спектров

Для воспроизведения частоты крутильного колебания бензольного (В-цикл) и бициклического (А и С циклы) фрагментов относительно связи С2-С1' исходная конфигурация атомов кемферола предполагалась некомпланарной. Однако результаты оптимизации геометрии

привели к компланарной структуре (симметрия  $C_s$ ) для b-типа ориентации гидроксильного фрагмента  $O_{17}H$  (3b конформер). К а-типу отнесены те гидроксильные фрагменты, для которых вектор связи  $OH$  направлен против часовой стрелки при обходе циклов. Для а-типа ориентации гидроксильного фрагмента  $O_{17}H$  (3a конформер) некомпланарность конформеров кемферола определяет двугранный угол  $D(1,2,1',6') \sim 143-144^\circ$ .

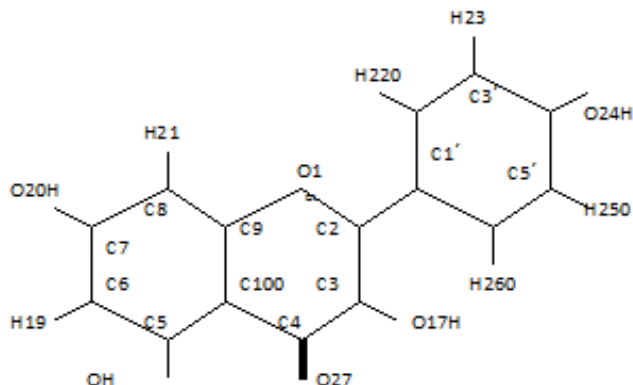


Рис. 1 Молекулярная диаграмма кемферола (3,5,7,4'-тетрагидроксифлавона)

Расчетные значения длин валентных связей и валентных углов, приведенные в табл.1, характеризуют их зависимость от типа конформера кемферола и отличие от таковых в бензоле ( $1.4 \text{ \AA}$  и  $120^\circ$ ). Различие на величину  $0.1 \text{ \AA}$  и  $1^\circ$  соответственно не рассматривается.

Таблица 1.

Оценка длин валентных связей ( $\text{\AA}$ ) и валентных углов ( $^\circ$ ) в конформерах кемферола

R(1,2)	1.37-1.38	R(C=O)	1.22-1.26	A(3,4,27)	117-122	A(6,7,8)	121-122
R(1,9)	1.35-1.36	R(OH)	0.96-0.98	A(10,4,27)	123-127	A(6,7,20)	117-122
R(2,3)	1.36-1.37	A(2,1,9)	121-123	A(4,10,9)	118-121	A(8,7,20)	117-123
R(2,1')	1.46-1.47	A(1,2,3)	121-122	A(4,10,5)	121-125	A(9,8,7)	118
R(3,4)	1.46-1.48	A(1,2,1')	112	A(9,10,5)	116-119	A(7,8,21)	121-122
R(4,10)	1.43-1.48	A(3,2,1')	126-129	A(1,9,10)	120-122	A(2,1',6')	122
R(5,10)	1.42-1.43	A(2,3,4)	121-123	A(1,9,8)	115-118	A(2',1',6')	118
R(2',3')	1.38-1.39	A(2,3,17)	124	A(10,9,8)	122-123	A(3',4',24)	117-123
R(CH)	1.08-1.09	A(4,3,17)	113-115	A(10,5,18)	118-121	A(5',4',24)	118-123
R(CO)	1.34-1.36	A(3,4,10)	115-117	A(6,5,18)	120-122	A(COH)	103-110

Вычисленные значения энергий конформеров дают возможность разделить их на четыре группы. В каждой группе различие по энергии проявляется в третьем знаке мантиссы как зависимость от типа конформера гидроксильного фрагмента в положениях 7 и 4'. Такое деление с учетом обозначений конформеров представлено табл.2.

В конформерах первой группы ( $3b5a7i4'j$ ;  $i,j=a,b$ ) имеет место внутримолекулярное взаимодействие (предполагается механизм водородной связи) между атомами водорода гидроксифрагментов в положении 5 (5a-типа) и 3 (3b-типа) с атомом кислорода связи  $C=O$ . Модельные оценки длин водородных связей  $1.76 \text{ \AA}$  и  $2.0 \text{ \AA}$  соответственно. Во второй группе конформеров ( $3a5a7i4'j$ ;  $i,j=a,b$ ) имеет место сильная водородная связь конформера 5a-типа с атомом кислорода связи  $C=O_2$ . Оценка длины этой связи –  $1.69 \text{ \AA}$ . В третьей группе конформеров ( $3b5b7i4'j$ ;  $i,j=a,b$ ) внутримолекулярное взаимодействие касается конформера 3b-типа с атомом  $O_{27}$  ( $R_{O...H} \sim 1.99 \text{ \AA}$ ). В четвертой группе ( $3a5b7i4'j$ ;  $i,j=a,b$ ) конформеров кемферола внутримолекулярная водородная связь отсутствует. Отметим, что приведенные оценки длин водородных связей хорошо согласуются с таковыми в кризине ( $5a7i$ ;  $i=a,b$ ), апигенине ( $5a7i4'j$ ;  $i,j=a,b$ ), лютеалине ( $5a7i3'i4'j$ ;  $i,j=a,b$ ) [3-5].

Наличие внутримолекулярного взаимодействия приводит к существенному смещению полос валентных ( $\nu_{OH}$ ) и крутильных ( $\chi_{OH}$ ) колебаний гидроксильных фрагментов для конформеров 3b и 5a соответственно в длинноволновый и коротковолновый диапазоны

колебательного спектра. Данные представлены в табл. 2 (дублеты и триплеты полос, энергетическая щель между которыми  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  представлены полосой усредненной частоты и суммарной интенсивностью). Смещение указанных полос ( $\Delta\nu_q \sim 500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_\chi \sim 400 \text{ см}^{-1}$ ) для группы конформеров  $3a5a7i4'j$  согласуется с таковым в кризине, апигенине, лютеалине [3-5]. Для группы конформеров  $3b5a7i4'j$  и  $3b5b7i4'j$  смещение полос валентных и крутильных колебаний превышает величины  $\Delta\nu_q \sim 200 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_\chi \sim 150 \text{ см}^{-1}$ . Данный факт следует использовать в качестве надежного признака спектроскопической идентификации указанных выше групп конформеров кемферола.

Таблица 2.

Интерпретация валентных и крутильных колебаний в конформерах кемферола

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}} [13,14]$	$\nu_{\text{выч}} [3-5]$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК		КР		ИК		КР		ИК		КР	
				Максим											
						3b5a7a4'a		3b5a7a4'b		3b5a7b4'a		3b5a7b4'b			
						-1029,243		-1029,243		-1029,242		-1029,242			
q3		3427	3473	153	202	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
q5		3170	3261	348	111	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\chi$ 3		644	573	76	2	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\chi$ 5	775	851	794	115	3	0.8	1.0	0.7	1.0	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5
						3a5a7a4'a		3a5a7a4'b		3a5a7b4'a		3a5a7b4'b			
						-1029,229		-1029,229		-1029,227		-1029,228			
q5	3058	3170	3145	412	130	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9
$\chi$ 3		389	381	46	1	1.0	1.0	0.7	0.8	0.7	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0
$\chi$ 5	823	851	853	82	1	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
						3b5b7a4'a		3b5b7a4'b		3b5b7b4'a		3b5b7b4'b			
						-1029,222		-1029,222		-1029,223		-1029,223			
q3		3427	3383	182	231	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\chi$ 3		644	674	66	2	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
$\chi$ 5		406	387	64	2	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.6	1.0	0.6	1.0	0.6

Интерпретация колебаний циклических фрагментов кемферола (для каждой группы конформеров) предложена в табл.3. Она позволяет выявить признаки спектроскопической идентификации, относящиеся к конформациям гидроксильных групп в положении 7 и 4'. Весь набор частот фундаментальных колебаний бензольного (В) и бициклического (А и С) фрагмента можно разделить на две части. Первая относится к валентным колебаниям связей углеродных циклов и связи С=О. Шесть полос указанных колебаний располагаются в диапазоне  $1700-1600 \text{ см}^{-1}$  для конформеров, в которых проявляется внутримолекулярное взаимодействие. В конформерах группы  $3a5b$  полоса, отнесенная к валентному колебанию связи С=О оценивается величиной  $\sim 1730 \text{ см}^{-1}$ . По ней можно судить о наличии данного типа конформеров в исследуемом образце вещества. Для остальных групп конформеров, различие в относительных интенсивностях полос которых в диапазоне  $1700-1600 \text{ см}^{-1}$  можно использовать как признаки спектральной идентификации, предложены в табл.3.

К второй группе частот отнесены к деформационным колебаниям валентных углов бензольного и бициклического фрагмента. Для выявления признаков спектральной идентификации можно использовать диапазон от  $1600-1100 \text{ см}^{-1}$ , где располагаются полосы, отнесенные к плоским деформационным колебаниям связей СН ( $\beta$ ) и ОН ( $\beta_{\text{ОН}}$ ). Укажем на факт наличия делокализации форм колебаний для указанных связей и смещение полос, к ним отнесенным, в коротковолновый диапазон при наличии внутримолекулярного взаимодействия по механизму водородной связи [3-5]. Ввиду низкой интенсивности, полосы в диапазоне ниже  $1100 \text{ см}^{-1}$  использовать в задаче спектральной идентификации конформеров флавоноидов, на наш взгляд затруднительно. По этой причине в табл. 3 указанные полосы не приводятся, однако информацию по ним можно получить, к примеру, из публикаций [3-5].

Интерпретация колебаний циклических фрагментов в конформерах кемферола

Форма колебан	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
		Максимум		3b5a7a4'a		3b5a7a4'b		3b5a7b4'a		3b5a7b4'b	
Q, Q <sub>C=O</sub> , $\beta$	1593	668	281	0.8	0.5	0.9	0.9	0.8	0.5	1.0	1.0
Q, Q <sub>C=O</sub> , $\beta$	1572 <sup>d</sup>	209	860	1.0	1.0	0.5	0.7	1.0	1.0	0.3	0.7
$\beta, \beta_{\text{OH}}$	1506	490	274	1.0	0.8	0.9	1.0	0.3	0.4	0.2	0.6
$\beta, \beta_{\text{OH}}$	1480 <sub>d</sub>	533	252	0.4	0.3	0.4	0.4	0.9	1.0	1.0	1.0
$\beta$	1431 <sup>d</sup>	126	427	0.6	1.0	1.0	1.0	0.1	0.7	0.5	0.6
$\beta_{\text{OH}}, Q$	1398	244	298	0.6	0.6	0.5	0.6	1.0	0.9	0.9	1.0
$\beta_{\text{OH}}, Q$	1373	126	20	1.0	0.6	1.0	0.7	0.5	1.0	0.6	0.9
$\beta_{\text{OH}}, Q$	1329 <sup>t</sup>	581	869	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
$\beta_{\text{OH}}, Q$	1234	317	17	0.2	0.8	0.2	0.8	0.9	1.0	1.0	0.9
Q, q <sub>CO</sub>	1196	159	54	0.8	1.0	1.0	0.5	0.7	0.7	0.8	0.3
$\beta, \beta_{\text{OH}}$	1149	417	33	0.9	1.0	1.0	0.7	0.6	0.1	0.6	0.1
				3a5a7a4'a		3a5a7a4'b		3a5a7b4'a		3a5a7b4'b	
Q, $\gamma, \beta$	1577 <sup>d</sup>	212	635	0.7	0.8	1.0	1.0	0.9	0.8	0.4	0.6
$\beta, Q$	1459	263	55	1.0	1.0	1.0	0.9	0.7	0.2	0.7	0.3
$\beta, Q$	1440	104	165	0.4	0.8	0.0	1.0	0.6	0.7	1.0	0.5
$\beta, Q$	1423	37	17	0.6	0.3	0.1	0.2	0.9	1.0	1.0	0.6
$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1401	138	165	0.7	0.7	1.0	0.7	0.9	0.9	0.6	1.0
$\beta, Q, \gamma$	1363	156	44	0.5	0.9	0.7	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0
$\beta, \beta_{\text{OH}}$	1336	98	19	1.0	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	1.0	1.0
$\beta, Q,$	1293	28	22	0.3	1.0	1.0	0.1	0.8	0.1	0.1	1.0
$\beta, Q,$	1250	97	39	1.0	0.8	1.0	0.8	0.3	1.0	0.3	1.0
$\beta, \beta_{\text{OH}}$	1232	276	20	0.3	1.0	0.3	1.0	1.0	0.5	1.0	0.5
$\beta, \beta_{\text{OH}}$	1148	183	5	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	0.3	1.0	0.3
				3b5b7a4'a		3b5b7a4'b		3b5b7b4'a		3b5b7b4'b	
Q, $\beta, \gamma$	1579 <sup>d</sup>	133	662	0.8	1.0	0.3	0.7	1.0	0.9	0.4	0.6
$\beta$	1456	309	21	0.9	0.4	1.0	0.6	0.6	0.9	0.7	1.0
$\beta'$	1435	75	164	0.4	1.0	0.9	0.7	0.1	0.9	1.0	0.6
$\beta, \gamma, \beta_{\text{OH}}$	1404	203	175	1.0	0.8	0.8	1.0	0.9	0.7	0.6	0.9
$\beta, \gamma, \beta_{\text{OH}}$	1375	85	24	1.0	1.0	1.0	0.7	0.7	1.0	0.7	0.8
$\beta', Q', \beta_{\text{OH}}$	1347 <sup>d</sup>	101	175	1.0	0.7	0.5	0.8	0.8	0.9	0.3	1.0
Q', $\beta'$	1298	57	16	1.0	0.6	0.7	0.2	0.9	1.0	0.6	0.4
$\beta, q_{\text{CO}}, \beta, \beta_{\text{OH}}$	1274 <sup>d</sup>	446	129	0.6	1.0	0.5	1.0	1.0	0.8	0.9	0.8
Q, $\beta_{\text{OH}}$	1230	81	30	1.0	0.9	1.0	1.0	0.2	0.4	0.2	0.5
Q, $\beta, \beta_{\text{OH}}$	1198 <sup>d</sup>	471	69	0.5	1.0	0.5	0.7	1.0	0.9	1.0	0.8
$\beta_{\text{OH}}, \beta$	1154	388	58	0.9	1.0	1.0	0.9	0.4	0.2	0.4	0.2

**Примечание.** Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИК спектрах в  $\text{км/моль}$ , в спектрах КР в  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$  Верхними индексами <sup>d</sup> и <sup>t</sup> помечены дублеты и триплеты полос. Полосы, относительная интенсивность которых в ряду конформеров каждой группы превышает порог 0.7 не приведены, как не представляющие интерес для задачи спектроскопической идентификации.

## Заключение

Представленные результаты модельных расчетов структуры и колебательных спектров конформеров кемферола, их сравнение с аналогичными данными по ди-, три-, тетрагидроксизамещенным флаванола позволяют сделать следующие выводы. Наличие внутримолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом кислорода связи С=О проявляется в спектре существенным смещением частоты валентного и крутильного колебания. Валентные колебания связей бензольного и бициклического фрагмента, а также связи С=О проявляются в интервале  $1730\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ . Отдельные полосы из указанного диапазона можно использовать в задаче спектральной идентификации конформеров флавоноидов. Для выявления признаков спектральной идентификации конформеров следует использовать различие в интенсивностях полос в диапазоне  $1600\text{-}110\text{ см}^{-1}$ .



Сказанное и факт удовлетворительного совпадения имеющихся экспериментальных данных для крезина, апегинина, лютеалина с результатами с результатами теоретической интерпретации следует рассматривать как обоснование достоверности результатов квантовых расчетов структуры и спектра конформеров кемферола в рамках метода функционала плотности.

## Литература

1. Ю.С. Тараховский, Ю.А. Ким, Б.С. Абдраимов и др. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Synchronbook. 2013. 310 с.
2. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Pittsburg PA.: Gaussian Inc. 2003.
3. П.М. Элькин, И.Т. Шигаутдинова, О.В. Пулин и др. Интерпретация колебательных спектров апигенина. // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2012. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Новый ветер 2012. С 102-106.
4. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105-111.
5. И.Т. Шагаутдинова, Д.М. Нуралиева, М.Д. Элькин Моделирование структуры и динамики конформеров лютеалина // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Новый ветер 2013. С 165-170.
6. T. Teslova, C. Corredor, R. Livingston, et al. // J.Raman Spectroscopy. 2007. Vol.38. P.802-818.
7. C. Corredor, T. Teslova, M.V. Canamares, et al. // Vibrational spectroscopy. 2009. Vol.49. P.190-195.
8. N. Sundaraganesun, G. Mariappan, S. Monoharan // Spectrochim. Acta. 2012. Vol.72A. №2. P.67-76.
9. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.Ю. Степанович и др. // Естественные науки. 2012. №4 (41). С.133-140.
10. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, А.М. Лихтер и др. // Естественные науки. 2013. №1(42). С.111-118.
11. М.Д. Элькин, А.Н. Панкратов, А.Р. Гайсина // Известия Саратов университета. Новая Серия: 2014. Том 14. Серия: химия, биология, экология. В.2. С. 18-26.
12. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 111-118
13. P.R. Rao, G.R.Rao //Spectrochim. Acta.2002. Vol. 58A. № 14. P.3039-3065.
14. M.Z. Tabrizi, S.F. Tayyari, F. Tayyari, et al. // Spectrochim. Acta. 2004. Vol. 60A. № 1. P. 111-120.

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТЫ ТАУТОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ ДИГИДРОКСИФЛАВОНОВ

*М.Д. Элькин<sup>1</sup>, И.Т. Шагаутдинова<sup>2</sup>, В.Ф. Пулин<sup>1</sup>, Е.А. Джалмухамбетова<sup>2</sup>*  
<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Россия  
<sup>2</sup>Астраханский государственный университет, Россия

Представленные результаты модельных расчетов спектра фундаментальных колебаний дигидроксифлавонов дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/b3LYP позволяет осуществить достоверные предсказательные расчеты спектра фундаментальных колебаний флавоноидов и выявлять признаки спектроскопической идентификации позиционных конформеров соединений. К основным признакам следует отнести полосы, отнесенные к валентные и крутильные колебания гидроксильных фрагментов, к дополнительным – полосы деформационных колебаний связей СН и ОН.

### Введение

Целью данного сообщения системный анализ поведения параметров полос в ИК и КР спектрах дигидроксифлавононов (Рис.1), интерпретированных как валентные и крутильные колебания гидроксильных (X=ОН) фрагментов.

Отметим возрастающий интерес исследователей к изучению гидроксизамещенных флавоноидов – флавоноидов. Подробности можно почерпнуть в монографии [1]. Число этих природных соединений внушительно (~ 8000), однако спектроскопическому исследованию подвергались, если ссылаться на периодическую литературу, лишь отдельные представители класса. Однако и имеющиеся экспериментальные исследования (ИК и КР спектры) представлены лишь отдельными спектральными диапазонами, а предлагаемая теоретическая интерпретация фундаментальных колебаний может рассматриваться как предварительная. Для примера сошлемся на публикации [2-5].

Возможность полной теоретической интерпретации спектра фундаментальных колебаний исследуемых молекулярных объектов предоставляют современные квантовомеханические методы оценки параметров адиабатического потенциала, доведенные до компьютерной реализации в виде сервисных информационных технологий. В их числе и известная, широко используемая в модельных расчетах, технология «Gaussian» [6]. Однако при таком подходе возникает необходимость обоснования достоверности получаемых результатов. Для моногидроксифлавонов аргументы обоснования представлены, к примеру, в публикации [7], а для двух представителей дигидроксифлавонов (ДГФ) – крезина и 3',4'-ДГФ – в работах [8,9]. Правомочность выдвинутых аргументов подтверждена результатами, полученными в работе [10].

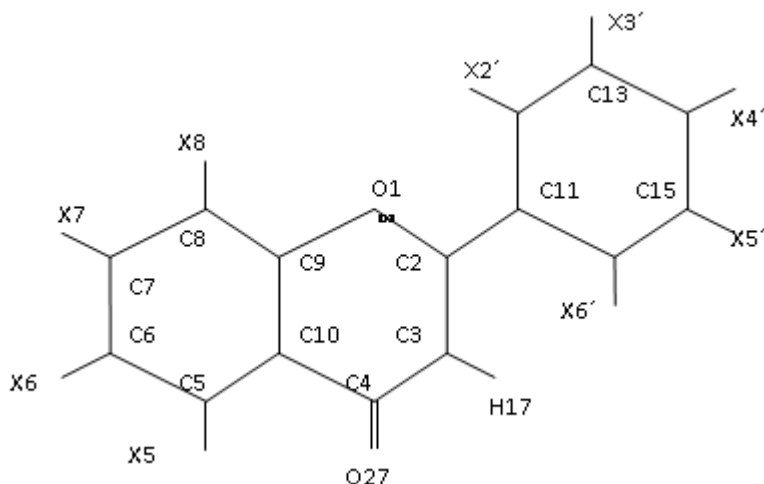


Рис. 1 Диаграмма флавона (X=H) и гидроксифлавонов (X=H,OH)

Положение и интенсивности полос, отнесенных к валентным и крутильным колебаниям гидроксифрагментов флавоноидов, следует считать основными признаками спектроскопической идентификации соединений. На них ниже мы и остановимся.

#### Анализ результатов модельных квантовых расчетов

На характеристики полос, относящихся к валентным ( $\nu_{OH}$ ) и крутильным ( $\chi_{OH}$ ) колебаниям дигидроксифлавонов влияет их взаимное расположение относительно друг друга (орто-, мета- и пара- положения при замещении в шестичленных циклах) и наличие внутримолекулярного взаимодействия атомов водорода OH фрагмента с атомом кислорода двойной связи C=O ( $RO\cdots H \sim 1.96 \text{ \AA}$  и  $1.71 \text{ \AA}$  для конформеров 3b и 5a соответственно).

В таблице 1 приведены результаты модельных расчетов характеристик полос валентных и крутильных колебаний связей OH для позиционных таутомеров моногидроксифлавона. Они дают представление о смещении указанных полос и изменении их интенсивностей в ИК и КР спектрах при наличии описанного внутримолекулярного взаимодействия.

Моногидроксизамещение в бензольном фрагменте (штриховая нумерация) приводит к смещению частот валентных колебаний связей OH в длинноволновую область на величину  $\sim 70 \text{ см}^{-1}$  для конформеров 2'a и 6'b. Для крутильных колебаний указанных конформеров имеет место смещение полос в коротковолновый диапазон на величину  $\sim 100\text{-}150 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с другими конформерами. Для конформеров 3b и 5a проявляется внутримолекулярная водородная связь. Для конформера 5a указанная связь приводит к смещению полос валентных и крутильных колебаний связи OH соответственно на величины  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ . Для конформера 3b  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ . Дополнительными признаками спектроскопической идентификации позиционных таутомеров и конформеров моногидроксифлавонов могут служить положение и интенсивность полос в диапазоне  $1600\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$ , отнесенных к деформационным колебаниям связей OH и CH. Подробно этот вопрос освещен в публикации [7].

Предлагаемая интерпретация валентных и крутильных колебаний дигидроксифлавонов представлена в таблицах 2-4.

Таблица 1.

Интерпретация валентных ( $\nu_{OH}$ ) и крутильных ( $\chi_{OH}$ ) колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах моногидроксифлавонов

*	$\nu_{эксп}$ [7,10]	Ka			Kb			*	Ka			Kb		
		$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР		$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР
Валентные колебания (моногидроксифлавоны)														
2'	3615	3626	295	146	3694	67	125	3	3654	70	99	3427	152	183
3'	3656	3698	76	177	3696	51	88	5	3170	390	119	3679	67	202
4'	3656	3690	99	252	3692	101	262	6	3694	79	151	3698	82	210
5'	3656	3698	80	179	3695	55	98	7	3658	67	198	3656	48	129
6'	3656	3693	77	153	3629	122	107	8	3696	76	138	3668	81	48
Крутильные колебания (моногидроксифлавоны)														
2'	–	514	71	3	340	75	2	3	432	52	13	641	52	6
3'	310	338	108	2	340	108	4	5	851	93	1	413	91	3
4'	360	362	111	4	359	111	4	6	353	114	3	306	108	4
5'	310	332	110	4	338	108	3	7	374	125	4	387	126	7
6'	360	390	100	3	462	68	3	8	330	52	2	393	99	1

**Примечание.** Частоты колебаний в  $см^{-1}$ , интенсивности в спектрах ИК в  $км/моль$ , в спектрах КР в  $\text{Å}^4/\text{а.е.т.}$  В колонке, отмеченной символом\*, перечислены позиционные таутомеры моногидроксифлавона.

Таблица 2.

Интерпретация валентных колебаний связей ОН в ортодигидроксифлавонах

Тауто- мер	Отне- сение	Kaa			Kab			Kbb		
		$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР
2';3'	3'	3644	74	47	3698	77	187	3715	102	175
	2'	3598	346	158	3632	299	142	3644	128	78
3';4'	3'	3711	71	95	3695 <sup>d</sup>	164	372	3709	128	262
	4'	3648	153	199				3659	120	98
4';5'	4'	3709	125	248	3695 <sup>d</sup>	166	365	3712	76	103
	5'	3659	124	97				3647	158	205
5';6'	5'	3718	109	182	3698	79	186	3648	82	55
	6'	3632	156	95	3630	126	106	3631	145	122
5;6	6	3638	97	112	3701	84	209	3720	107	188
	5	3144	413	160	3177	380	123	3631	138	103
6;7	6	3710	104	151	3695 <sup>d</sup>	161	292	3710	94	136
	7	3643	159	126				3660	129	134
7;8	7	3712	123	190	3697	98	203	3650	99	96
	8	3655	120	79	3672	85	45	3683	88	47

Для ортозамещенных дигидроксифлавонов (табл.2 4), согласно квантовым расчетам, реализуются лишь три типа конформеров из четырех возможных: Kaa, Kab, Kbb. Внутримолекулярная сильная водородная связь имеет место для конформеров типа 5аба и 5абб. Качественный характер ее проявления в спектре аналогичен тому, что имело место для 5а конформера моногидроксифлавона (Табл.1). В остальных конформерах имеет место дублетное расщепление полос для валентных колебаний связей ОН, достигающее величины  $\Delta\nu \sim 40-80 \text{ см}^{-1}$ . Качественная оценка интенсивностей полос сохраняется. Отметим только, что конформера типа полосы, разделенные щелью  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  представлены усредненной по частоте полосой (помечены индексом <sup>d</sup>) и суммарной интенсивностью.

Диапазон размещения крутильных колебаний связей ОН для ортогидроксифлавонов существенно отличается от такового в таблице 1. На порядок отличаются и интенсивности полос в

ИК спектре соединений. Слабая интенсивность полос в КР спектре является общей закономерностью флавоноидов.

Таблица 3.

Интерпретация валентных колебаний связей ОН в дигидроксифлавонах

Тау-ρ	Отн	Каа			Kab			Kba			Kbb		
		v <sub>выч</sub>	ИК	КР	v <sub>выч</sub>	ИК	КР	v <sub>выч</sub>	ИК	КР	v <sub>выч</sub>	ИК	КР
2';4'	4'	3691	98	249	3694	101	247	3696 <sup>d</sup>	146	318	3694 <sup>d</sup>	161	319
	2'	3612	319	171	3618	317	167						
2';5'	5'	3704	76	190	3700	53	100	3702 <sup>d</sup>	140	312	3699 <sup>d</sup>	126	229
	2'	3639	281	165	3639	259	167						
2';6'	6'	3694	75	140	3640 <sup>d</sup>	355	222	3698 <sup>d</sup>	145	347	3613	155	112
	2'	3616	337	133							3698	72	119
3';5'	3';5'	3698 <sup>d</sup>	135	258	3696 <sup>d</sup>	135	264	3701 <sup>d</sup>	146	334	3698 <sup>d</sup>	112	181
3';6'	3'	3700 <sup>d</sup>	130	250	3700	51	94	3700 <sup>d</sup>	148	337	3703	74	181
	6'				3638	102	110				3637	114	112
4';6'	4'	3692 <sup>d</sup>	179	362	3695	97	228	3693 <sup>d</sup>	166	381	3691	97	241
	6'				3624	130	116				3619	131	118
5;7	5	3121	393	155	3147	409	130	3689 <sup>d</sup>	151	370	3686 <sup>d</sup>	139	311
	7	3692	100	194	3695	73	132						
5;8	8	3704	75	141	3682	68	49	3693 <sup>d</sup>	134	349	3680 <sup>d</sup>	151	255
	5	3217	363	132	3256	312	120						
6;8	8	3697 <sup>d</sup>	160	281	3695	79	148	3703 <sup>d</sup>	152	332	3700	83	201
	6				3669	84	50				3667	85	50
3;5	3	3655	75	98	3678	67	204	3471	145	184	3383	170	206
	5	3186	372	100	3655	70	105	3299	308	88	3681	81	202
3;6	6	3695	75	142	3700	80	196	3695	80	147	3702	87	199
	3	3655	73	97	3656	72	97	3431	144	177	3428	145	182
3;7	7	3694	98	197	3692	71	135	3694	110	208	3691	75	136
	3	3654	68	99	3654	67	98	3423	165	195	3418	169	189
3;8	8	3696	74	138	3660 <sup>d</sup>	150	138	3697	80	134	3667	78	33
	3	3656	70	94				3429	145	173	3435	148	167

Таблица 4.

Интерпретация крутильных колебаний ОН связей в ортодигидроксифлавонов

Тау-ρ	Отн	Каа			Kab			Kbb		
		v <sub>выч</sub>	ИК	КР	v <sub>выч</sub>	ИК	КР	v <sub>выч</sub>	ИК	КР
2';3'	2';3	490	22	2	511	77	4	446	64	2
	2';3	444	163	3	341	54	4	193	136	7
3';4'	3'	212	122	4	312	69	2	414	65	1
	4'	458	50	3	360	106	3	251	132	1
4';5'	4'	250	140	2	366	103	2	453	55	3
	5'	415	56	1	320	73	2	217	141	2
5';6'	5'	187	141	7	313	70	3	447	46	2
	6'	465	78	2	463	64	6	381	128	6
5;6	5	817	48	2	829	18	3	492	62	3
	6	432	105	2	292	72	3	117	118	6
6;7	7	462	64	3	349	182	1	253	142	4
	6	237	134	5	342	5	4	407	23	0
7;8	8	411	70	2	377	124	1	442	82	2
	7	215	110	1	309	63	1	284	107	1

Интерпретация крутильных колебаний ОН связей в дигидроксифлавонах

Г-р	Отн	Каа			Kab			Kba			Kbb		
		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
2';4'	2'	552	81	1	546	70	1	393	128	2	369	31	2
	4'	382	104	4	364	108	3	362	67	4	352	160	5
2';5'	2'	475	46	2	477	43	2	292 <sup>d</sup>	201	9	298 <sup>d</sup>	203	9
	5'	283	106	4	299	104	2						
2';6'	2'	510	30	3	460 <sup>d</sup>	145	4	361	51	1	322	71	3
	6'	363	64	2				316	126	2	475	66	1
3';5'	3';5'	351	182	2	350	211	3	312 <sup>d</sup>	208	7	343 <sup>d</sup>	206	5
	3';5'	333	34	4	338	3	4						
3';6'	6'	307 <sup>d</sup>	218	6	419	39	6	309	114	2	419	52	5
	3'				305	11	2	284	88	4	288	107	3
4';6'	6'	364 <sup>d</sup>	293	6	481	43	2	313	41	1	483	52	2
	4'				362	109	3	341	163	4	377	95	3
5;7	5	865	103	1	857	100	1	396	72	3	418	110	3
	7	369	103	3	363	102	3	332	112	4	362	87	3
5;8	5	811	10	1	793	95	2	360	69	1	353	70	0
	8	230	99	3	327	94	2	251	99	3	379	98	1
6;8	6	364	141	3	363	123	2	299	102	4	308	95	3
	8	323	67	3	398	78	2	281	99	3	401	96	1
3;5	3	429	51	17	437	66	17	581	68	2	672	51	6
	5	836	85		411	80	7	781	51	1	406	84	3
3;6	3	429	51	15	429	56	15	642	50	6	644	50	6
	6	358	103	2	293	107	3	354	105	2	297	108	4
3;7	3	433	38	19	433	84	19	649	42	6	652	45	5
	7	352	106	3	368	110	3	354	108	3	374	101	2
3;8	3	433	57	18	429	40	16	645	52	6	643	54	6
	8	313	52	3	401	119	2	301	43	1	387	87	1

Для мета- и парагидроксифлавонов интерпретация валентных и крутильных колебаний связей ОН предлагается в таблицах 3 и 5. Отсутствие кинематической связи между гидроксильными фрагментами (нет общих атомов в топологии естественных колебательных координат  $\varphi_{\text{ОН}}$  и  $\chi_{\text{ОН}}$ ) приводит к тому, что соответствующие характеристики полос позиционных конформеров в табл. 3 и 5 хорошо согласуются с данными табл.1. Этот факт следует использовать при теоретической интерпретации таутомеров и конформеров полигидроксизамещенных флавонов как один из аргументов достоверности предсказательных результатов параметров адиабатического потенциала. Такой подход, к примеру, был использован в работе [11]. при построении структурно-динамических моделей конформеров 5,7,3',4'-тетрагидроксифлавона – лютеалина

Дополнительными признаками спектральной идентификации могут служить положение и интенсивность полос, интерпретированных как деформационные колебания валентных углов СОН и ССН. Для крезина (5,7- дигидроксифлавона) такие исследования представлены в публикации [8], для 3'4'- дигидроксифлавона – в работе [9].

### Заключение

Представленные результаты модельных расчетов спектра фундаментальных колебаний дигидроксифлавонов дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/b3LYP позволяет осуществить достоверные предсказательные расчеты спектра фундаментальных колебаний флавоноидов и выявлять признаки спектроскопической идентификации позиционных конформеров соединений. К основным признакам следует отнести полосы, отнесенные к валентным и крутильным колебаниям гидроксильных фрагментов, к дополнительным – полосы деформационных колебаний связей СН и ОН.



## Литература

1. Ю.С. Тараховский, Ю.А. Ким, Б.С. Абдраимов и др. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушино: Synchrobook. 2013. 310 с.
2. T. Teslova, Ch. Corredor, R. Livingston, et al. // J. Raman Spectroscopy. 2007. Vol. 38. № 7. P. 802-818.
3. A. Vavra, R. Linder, K. Kleinermanns // Chemical Physics Letters. 2008. Vol. 463. № 4-6. P. 349-352.
4. M.V. Sañameres, J.R. Lombardi, M. Leon // Morana. 2009. Vol. 6. P. 81-88.
5. M. Heneczowski, M. Kopacz, D. Nowak et al. // Acta Poloniae Pharmaceutica. 2001. Vol. 58. № 6. P. 415-420.
6. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
7. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.Ю. Степанович и др. // Естественные науки. 2012. № 4 (41). С. 133-140.
8. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105-111.
9. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 111-118.
10. М.Д. Элькин, А.Н. Панкратов, А.Р. Гайсина // Известия Саратовского Университета. Новая серия. 2014.Т.14. Серия: Химия, Биология, Экология. Вып.2. С.18-26.
11. М.Д. Элькин, И.Т. Шагаутдинова, А.М. Лихтер и др. // Естественные науки. 2014. № 2 (47). С. 86-93.

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КВАРТЕЦИНА

П.М. Элькин<sup>1</sup>, А.А. Попов<sup>2</sup>, В.М. Карташев<sup>2</sup>, О.Н. Гречухина<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Каспийский институт речного и морского транспорта, Астрахань

На основании результатов проведенных модельных расчетов колебательных спектров конформеров гидроксизамещенных флавона, их сопоставления с имеющимися экспериментальными данными можно сделать следующий вывод. Возможности информационной технологии «Gaussian» позволяют осуществлять достоверные предсказательные расчеты геометрической и электронной структуры флавоноидов, строить на их основе структурно-динамические модели соединений данного класса, создавать выявлять признаки их спектральной идентификации.

## Введение

Квартецин (Рис.1) принадлежит к классу полифенольных соединений растительного происхождения – флавоноидам. В научном мире интерес к флавоноидам связан с изучением их влияния на сигнальные и регуляторные системы клеток, выяснения механизма их биохимического и биофизического действия [1].

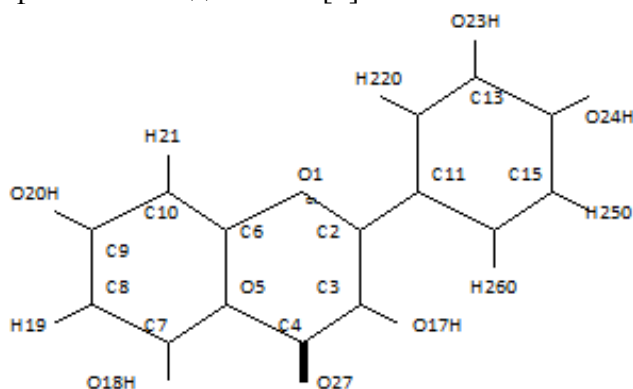


Рис. 1 Молекулярная диаграмма квартецина

Принято считать, что основные физико-химические указанные свойства молекулярных соединений определяются формой их адиабатического потенциала (строением электронной оболочки). В сложных молекулярных объектах, допускающих возможность существования различных таутомерных форм и конформационных особенностей, теоретический анализ формы адиабатического потенциала осуществляется в рамках квантовых расчетов геометрической и электронной структуры молекулярных объектов [2]. Достоверность таких расчетов обосновывают, в первую очередь, возможностью интерпретировать реальный эксперимент по колебательным спектрам исследуемого соединения.

Для квартецина такими данными из периодической научной литературы мы не располагаем, поэтому воспользуемся тем фактом, что квартецин отличается от лютеалина (3', 4', 5, 7- тетрагидроксифлавона) замещением атома водорода в положении 3 на гидроксильную группу *ОН*. Для лютеалина, как и для 3', 4'- и 5, 7-дигидроксифлавонов, в периодической литературе приведены спектрограммы по СКР в диапазоне 1800-200 см<sup>-1</sup>. Сошлемся на публикации [3-5]. Сказанное дает основание при рассмотрении квартецина воспользоваться распространенным в системном анализе теории колебательных спектров сложных молекулярных объектов приемом. Будем сопоставлять результаты моделирования структуры и спектров ряда тех гидроксизамещенных флавона, которые соответствуют по признаку таутометрии квартецину и гидроксизамещенным бензола [6,7]. Для конформеров каждого из гидроксифрагментов приняты следующие их обозначения. К конформерам типа А относятся те, для которых направление вектора *ОН* соответствует обходу атомов шестичленных фрагментов против часовой стрелки.

### Результаты модельных расчетов и их обсуждение

В таблицах 1-3 интерпретированы валентные и крутильные колебания *ОН* фрагментов в 3', 4'- и 5,7- дигидроксизамещенных и 5, 7, 3', 4' тетрагидроксифлавона флавона. Соответствие между характеристиками указанных полос в дигидроксифлавонах и лютеалине налицо. Полная теоретическая интерпретация спектра фундаментальных колебаний соединений, позволяющая выявить дополнительные признаки спектральной идентификации конформеров, предложена в публикациях [8-10]. Параллельное расположение гидроксильных групп в 3', 4'-дигидроксифлавононах наглядно проявляется в разбросе частот крутильных колебаний трех возможных конформеров (210 - 450 см<sup>-1</sup>). Относительное метаположение *ОН*- фрагментов в 5, 7-дигидроксифлавононах, где реализуются четыре конформера, приводит к характеристичности валентных и крутильных колебаний фрагмента 7-*ОН*.

Причиной смещения (~ 500 см<sup>-1</sup>) полос валентных и крутильных колебаний конформера 5а является внутримолекулярное взаимодействие между атомом водорода гидроксильного фрагмента и атома кислорода связи С<sub>4</sub>=О. Механизм – сильная водородная связь (R<sub>H...O</sub> ~ 1.7 Å). Как и в гидроксibenзолах [6,7] интенсивность полос крутильных колебаний в спектрах КР мала и не представляет интереса для задач спектральной идентификации конформеров. Использование для этой цели энергетической щели ~ 50 см<sup>-1</sup> между частотами валентных колебаний связей *ОН* в 3', 4'-дигидроксифлавононах представляется затруднительным, хотя значения интенсивностей могут различаться вдвое.

Таблица 1.  
Интерпретация валентных и крутильных колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах 3', 4' дигидроксифлавона

Т-р	ν <sub>эксп</sub> [ ]	3'a;4'a			3'a;4'b			3'b;4'b		
		ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР
3'	3655	3711	71	95	3694	120	252	3709	128	262
4'	3610	3648	153	199	3696	44	120	3659	120	98
3'	310	212	122	4	312	69	2	414	65	1
4'	-	458	50	3	360	106	3	251	132	1

**Примечание.** Частоты колебаний в см<sup>-1</sup>, интенсивности в ИКС в км/моль, в СКР – Å/см.

Таблица 2.  
Интерпретация колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах крезина (5, 7 дигидроксифлавона)

Т-р	ν <sub>эксп</sub> [7,13]	5a;7a			5a;7b			5b;7a			5b;7b		
		ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР
5	-	3121	393	155	3147	409	130	3682	59	182	3679	68	186
7	3656	3692	100	194	3695	73	132	3696	92	188	3694	71	125
5	842	865	103	1	857	100	1	396	72	3	418	110	3
7	310	369	103	3	363	102	3	332	112	4	362	87	3

Интерпретация валентных и крутильных колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах лютеалина (5,7,3',4' тетрагидроксифлавонона)

Кон-р	Т-р	$\nu_{\text{экс}} [13,14]$	$\nu_{\text{выч}}$	5a;7a		5a;7b		5b;7a			5b;7b		
				ИК	КР	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
К'	5	-	3122	434	148	437	165	3683	59	188	3680	68	192
К'aa	3',7	-	3701	172	283	138	217	3706	161	277	3705	134	210
	4'	3639	3646	157	208	156	204	3648	148	186	3649	147	182
К'ab	3',4',7	-	3696	271	573	238	503	3696	250	544	3698	224	472
К'bb	3',7	-	3701	232	467	204	396	3704	214	440	3708	193	369
	4'	3640	3658	123	99	122	97	3659	119	97	3658	119	96
К'	5	842	865	104	1	103	1	392	70	3	414	108	3
	7	310	370	110	3	107	3	339	93	4	357	89	2
К'aa	3'	-	211	130	1	137	3	209	142	1	198	131	3
	4'	468	458	55	3	55	3	454	42	2	453	44	2
К'ab	3'	310	319	68	2	66	2	316	46	2	312	45	2
	4'	350	361	91	3	92	3	358	138	1	357	106	2
К'bb	3'	-	417	71	0	69	1	415	69	1	414	70	1
	4'	-	239	99	1	78	0	229	100	0	230	86	0

Интерпретация валентных и крутильных колебаний связей ОН возможных конформеров квартецина представлена в таблице 4. Верхняя часть таблицы соответствует конформеру 3a, нижняя – 3b. Различие в положении полос валентных и крутильных колебаний указанного конформеров ( $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлено межмолекулярным взаимодействием между атомом кислорода связи  $\text{C}_4=\text{O}$  и атомом водорода гидроксильного фрагмента 3b конформера ( $\text{R}_{\text{O} \dots \text{H}} \sim \text{Å}$ ). Отметим, что в этом случае имеет место смещение полос валентных ( $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ) и крутильных ( $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний 5a-ОН фрагмента по сравнению с лютеалином. Это связано с увеличением длины соответствующей водородной связи до величины  $\sim 1.77 \text{ Å}$

Таким образом, характеристики полос, отнесенных к валентным и крутильным колебаниям гидроксильных фрагментов, позволяет использовать их в качестве исходных признаков спектральной идентификации конформеров рассмотренных флавоноидов. Имеющие место свойства характеристичности колебаний по частоте, форме и интенсивности позволяет обосновать достоверность результатов модельных расчетов структуры и колебательных спектров квартецина.

Общим для рассмотренных флавоноидов является факт слабой интенсивности полос спектра КР, отнесенных к крутильным колебаниям гидроксифрагментов, и наличия сильных по интенсивности полос в спектрах ИК и КР для диапазоне выше  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Полосы интерпретированы как валентные колебания связей  $\text{C} = \text{O}$  ( $\sim 1680\text{-}1630 \text{ см}^{-1}$ ), связей  $\text{C}-\text{C}$  циклических фрагментов ( $\sim 1630\text{-}1560 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационные колебания валентных углов связей  $\text{CH}$  ( $\beta_{\text{CH}}$ ) и  $\text{OH}$  ( $\beta_{\text{OH}}$ ). Для последней группы естественных координат, как правило, имеет место делокализация формы колебаний. Этот факт не позволяет отнести соответствующие полосы к характеристическому признаку спектральной идентификации, как это сделано для валентных и крутильных колебаний связей ОН. Однако интенсивность указанных полос можно использовать в качестве признаков спектральной идентификации таутомеров и конформеров флавоноидов. За подробностями отсылаем к публикациям [7-10].

## Заключение

На основании результатов проведенных модельных расчетов колебательных спектров конформеров гидроксизамещенных флавоноидов, их сопоставления с имеющимися экспериментальными данными можно сделать следующий вывод. Возможности информационной технологии «Gaussian» позволяют осуществлять достоверные предсказательные расчеты геометрической и электронной структуры флавоноидов, строить на их основе структурно-

динамические модели соединений данного класса, создавать выявлять признаки их спектральной идентификации.

Таблица 4  
Интерпретация валентных и крутильных колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах квартецина (3,5,7,3',4' пентагидроксифлавона)

Кон-р	Г-р	ν <sub>выч</sub>	5a;7a		5a;7b		5b;7a			5b;7b		
			ИК	КР	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР	ν <sub>выч</sub>	ИК	КР
К'	3a	3646	77	80	77	80	3644	73	91	3646	73	90
	5	3140	413	141	408	128	3681	59	187	3679	68	191
К'aa	3',7	3698	179	286	148	227	3698	167	178	3695	144	219
	4'	3649	147	165	145	160	3651	140	147	3652	139	143
К'ab	3',4',7	3693	269	534	238	467	3696	250	509	3694	236	443
К'bb	3',7	3701	226	427	198	362	3704	210	405	3702	189	341
	4'	3655	119	94	117	93	3655	115	92	3655	114	91
К'(3a)	5	855	84	1	80	1	410	68	3	421	125	2
	7	371	105	3	96	3	338	113	4	360	89	3
	3	426	36	9	32	8	430	31	4	431	44	5
К'aa	3'	232	147	8	130	3	232	141	2	231	137	2
	4'	446	118	10	123	10	442	118	7	442	103	7
К'ab	3	430	91	15	90	15	442	42	3	445	56	10
	3'	338	89	1	113	1	362	48	2	318	21	0
К'bb	4'	322	52	0	37	0	330	87	5	334	133	0
	3	391	20	10	26	9	431	39	8	432	38	8
	3,3'	428	147	18	149	17	423	35	1	423	39	1
К'	4'	242	101	2	83	3	231	103	1	231	87	1
	3b	3477	151	210	154	206	3385	177	243	3381	182	236
К'aa	5	3259	351	118	347	116	3685	71	180	3682	81	186
	3',7	3703	179	298	137	225	3707	168	287	3706	133	215
К'ab	4'	3649	160	245	158	239	3652	150	219	3653	148	214
	3',4',7	3695	278	624	238	554	3697	267	600	3698	222	520
К'bb	3',7	3701	245	520	210	441	3703	227	487	3702	198	409
	4'	3659	122	108	122	106	3661	119	105	3660	118	104
К'(3b)	3	595	98	3	92	3	672	60	3	676	63	3
	5	797	85	2	105	2	380	77	2	409	66	2
	7	370	106	3	96	3	339	97	3	368	60	3
К'aa	3'	219	138	2	118	1	214	129	4	204	113	4
	4'	454	47	4	47	4	431	48	0	435	50	3
К'ab	3'	318	76	1	73	2	314	77	2	308	84	2
	4'	358	112	3	137		353	115	2	352	102	3
К'bb	3'	415	69	1	66	1	411	83	3	412	104	0
	4'	234	111	1	92	1	222	102	0	222	83	0

Литература

1. Ю.С. Тараховский, Ю.А. Ким, Б.С. Абдраимов и др. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Synchronbook. 2013. 310 с.
2. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Pittsburg PA.: Gaussian Inc. 2003.
3. M.V. Canamares, J.R. Lombardi, M. Leona // Morana RDD. 2008. № 3. P.81-88.
4. N. Sundaraganesun, G. Mariappan, S. Monoharan // Spectrochim. Acta. 2012. Vol.72A. №2, P.67-76.
5. C. Corredor, T. Teslova, M.V. Canamares, et al. // Vibrational spectroscopy. 2009. Vol.49. P.190-195.
6. В.Ф. Пулин, П.М. Элькин, М.А. Эрман // Вестник Саратов. гос. тех. ун-та. 2011. № 3 (37). С.91-95.
7. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, А.Р. Гайсина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2011. №2 (14). С.55 - 61

8. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105-111  
9. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 111-118  
10. И.Т. Шагаутдинова, Д.М. Нуралиева, М.Д. Элькин Моделирование структуры и динамики конформеров лютеалина // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Новый ветер 2013. С 165-170.  
11. М.Д. Элькин, И.Т. Шигаутдинова, В.В. Смирнов и др. // Естественные науки. 2012. №37(3). С.161-167.  
12. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, А.М. Лихтер и др. //Естественные науки. 2012. № 4 (41). С.133 – 140.

## СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТАУТОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ МОНОГИДРОКСИИЗОФЛАВОНОВ

*М.Д. Элькин<sup>1</sup>, Е.А. Эрман<sup>2</sup>, И.Т. Шагаутдинова<sup>2</sup>, А.М. Лихтер<sup>2</sup>, А.Р. Гайсина<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>*Астраханский государственный университет, Астрахань*

Представленные результаты квантовохимических расчетов дают основание сделать вывод о возможности использовать метод теории функционала плотности в предсказательных расчетах структуры и колебательных спектров флавоноидов и изофлавоноидов, а также для выявления признаков спектроскопической идентификации конформеров позиционных таутомеров названных веществ. Подтверждение достоверности оценок является согласие полученных данных численных экспериментов с имеющимися данными лабораторных экспериментов - спектрами инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Отмечены общие закономерности в поведении спектральных полос бензольного и бициклического фрагмента молекул соединений.

### Введение

Моногидроксиизофлавоны - природные соединения растительного происхождения. Интерес к ним связан с изучением влияния соединений на сигнальные и регуляторные системы клеток, выяснения механизма их биохимического и биофизического действия. За подробностями отсылаем к обзору литературы в монографии [1].

Имеющиеся в периодической литературе данные по колебательным спектрам ряда флавоноидов - гидроксифлавонов весьма ограничены и касаются, как правило, диапазона 1600-450 см<sup>-1</sup>. Достаточно сослаться на публикации [2-5].

Попытки интерпретировать имеющиеся спектральные данные, предсказать спектр фундаментальных колебаний, выявить признаки спектроскопической идентификации гидроксифлавонов были предприняты, к примеру, в серии публикаций [6-11]. Для моногидроксиизофлавонов (МГИФ) ситуация иная. Литературными источниками экспериментальными с данными по их колебательным спектрам не располагаем. Поэтому предлагаемые ниже структурно-динамические модели позиционных таутомеров моногидроксиизофлавонов есть результат системного анализа квантовохимических расчетов структуры и колебательных спектров моногидроксиизофлавонов в рамках метода теории функционала плотности DFT на уровне теории B3LYP/ (6-311G\*\*)с использованием программного пакета Gaussian 03W [12]

### Результаты квантовохимических расчетов и их обсуждение

Частота крутильного колебания бензольного и бициклического фрагмента в позиционных конформерах МГИФ достигается при значениях угла между плоскостями указанных фрагментов  $\sim \pm 40^\circ - \pm 52^\circ$ .

К конформерам типа *b* отнесены те, для которых вектор связи **ОН** гидроксильного фрагмента направлен в сторону увеличения номера атома циклических фрагментов.

Оценки геометрических параметров флавона и изофлавона сопоставлены в табл. 1. Приведены лишь данные для длины валентных связей и валентных углов, отличающихся от значений в бензоле на величины более 0.01 Å и 1° соответственно. Имеющиеся расхождения дают основание предполагать сопоставимость параметров адиабатического потенциала флавона и изофлавона. Подтверждением являются результаты теоретической интерпретации спектра для



фундаментальных колебаний соединений, представленные в табл. 2 и 3. Внутримолекулярная водородная связь для моногидроксиизофлавонов имеет место в конформерах *2a* ( $R(O\cdots H) \sim 2.14 \text{ \AA}$ ), *6'b* ( $R(O\cdots H) \sim 1.69 \text{ \AA}$ ), *5a* ( $R(O\cdots H) \sim 1.70 \text{ \AA}$ ). В двух последних системах она - прочная, что проявляется в её длине и в смещении полос валентных колебаний связей O-H ( $\nu_{OH}$ ) в длинноволновый диапазон колебательного спектра ( $\Delta \sim 500 \text{ см}^{-1}$ ). Крутильные колебания гидроксильной группы ( $\chi_{OH}$ ) смещаются в коротковолновый диапазон на величину  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ . Данный факт следует использовать в задаче спектроскопической идентификации конформеров моногидроксиизофлавонов.

Таблица 1.

Длина связей ( $R, \text{ \AA}$ ) и валентных углов ( $A, ^\circ$ ) в молекулах флавона (Ф) и изофлавона (ИФ)

	Ф	ИФ		Ф	ИФ		Ф	ИФ		Ф	ИФ
$R(1,2)$	1.36	1.35	$R(4,O)$	1.22	1.22	$A(2,3,4)$	123	119	$A(1,9,5)$	122	121
$R(1,9)$	1.37	1.37	$R(7,8)$	1.38	1.38	$A(4,3,X)$	117	122	$A(1,9,10)$	117	117
$R(2,3)$	1.36	1.35	$R(9,10)$	1.38	1.39	$A(3,4,5)$	114	114	$A(8,9,10)$	122	122
$R(CC)$	1.48	1.48	$A(1,2,3)$	122	126	$A(3,4,27)$	123	124	$A(10,5,H)$	117	117
$R(3,4)$	1.46	1.48	$A(1,2,X)$	112	111	$A(5,4,27)$	123	122	$A(6,5,H)$	122	122
$R(4,10)$	1.48	1.48	$A(3,2,X)$	126	123	$A(4,5,7)$	122	121	$A(7,8,H)$	122	122

В табл. 4 приведена предлагаемая интерпретация валентных колебаний в позиционных конформерах МГИФ. В этом же диапазоне располагаются полосы, отнесенные к колебаниям валентных углов  $\text{CCH}(\beta)$ , поэтому разделение указанных колебаний носит условный характер и базируется на сопоставлении форм нормальных колебаний при наличии их делокализации.

Таблица 2.

Интерпретация колебаний в молекулах флавона и изофлавона

Флаворн					Изофлаворн						
Форма колеб.	$\nu_{\text{эксп}}$		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	Форма колеб.	$\nu_{\text{эксп}}$		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
	[18]	[19]					[18]	[19]			
$Q_{C=O}$	1634	1646	1678	439	211	$Q_{C=O}$	1634	1646	1672	231	93
$Q,\beta$	1611	1606	1604 <sup>t</sup>	151	1188	$Q,\beta,\gamma$	1611	1606	1606 <sup>t</sup>	104	689
$Q,\beta,\gamma$	1592	1586	1566	42	224	$Q,\beta,\gamma$	1592	1586	1570 <sup>2</sup>	33	59
$\beta'$	1504	1504	1488	17	29	$\beta$	1504	1504	1490	17	21
$\beta,Q,\gamma$	1452	1460	1460 <sup>2</sup>	108	20	$\beta,Q$	1452	1460	1463 <sup>d</sup>	130	9
$Q,\beta$	–	1439	1443	24	23	$\beta,Q$	–	1439	1440	8	6
$Q,\beta$	1361	1387	1352	354	122	$\beta,Q$	1361	1387	1357	51	11
$Q,\beta$	1326	1331	1325 <sup>d</sup>	22	31	$\beta,Q$	1326	1331	1341	92	2
$Q,\beta$	1280	1278	1298	54	1	$\beta,Q$	–	–	1323 <sup>d</sup>	95	114
$\beta,Q$	–	1275	1267	5	59	$Q,\beta$	–	1267	1284 <sup>d</sup>	67	71
$\beta,Q$	1239	1241	1226	20	159	$Q_{CC,\beta}$	1239	1226	1219	94	75
$Q_{CC,\beta}$	–	1223	–	3	95	$Q,\beta$	1210	1210	1197	12	38
$Q,\beta$	1210	1207	1210	36	86	$\beta$	1003	–	1009	15	42
$\beta'$	1158	1180	1181	12	39	$\gamma$	–	993	993	0	73
$Q,\beta$	1031	1038	1029	14	20	$\gamma$	–	–	874 <sup>d</sup>	26	14
$Q,\gamma$	1003	1008	–	9	34	$\rho,\chi$	–	769	763	89	1
$\gamma$	–	991	993	2	75	$\gamma$	731	–	738	8	32
$\chi,\rho$	–	770	769	59	2	$\rho,\chi$	–	687	695	36	1

Из рассмотрения исключены валентные и деформационные колебания шестичленных циклических фрагментов молекул (бензольного и бициклического). Шесть полос валентных колебаний углерод-углеродных связей и валентного колебания связи С=О проявляются в диапазоне 1660-1560 см<sup>-1</sup>. Энергетические щели между ними не превышают величины ~20 см<sup>-1</sup>. Полосы интенсивны как в ИК, так и КР спектрах. Их использование в задачах спектроскопической идентификации моногидроксиизофлавонов затруднительно.

Таблица 3.  
Интерпретация валентных ( $\nu_{OH}$ ) и крутильных ( $\chi_{OH}$ ) колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах моногидроксифлавонов и МГИФ

Моногидроксифлавоны								Моногидроксиизофлавоны							
*	$\nu_{эксп}$ [15-17]	Ка			Кб			*	Ка			Кб			
		$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР		$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР	
Валентные колебания															
2'	3615	3626	295	146	3694	67	125	2'	3655	90	89	3696	60	140	
3'	3656	3698	76	177	3696	51	88	3'	3697	47	98	3697	68	175	
4'	3656	3690	99	252	3692	101	262	4'	3695	76	201	3695	78	192	
5'	3656	3698	80	179	3695	55	98	5'	3697	67	170	3692	52	91	
6'	3656	3693	77	153	3629	122	107	6'	3696	60	140	3296	806	338	
3	3656	3654	70	99	3427	152	183	2	3664	132	137	3597	187	99	
5	3185	3170	390	119	3679	67	202	5	3188	413	79	3677	62	172	
6	3656	3694	79	151	3698	82	210	6	3694	69	117	3700	86	204	
7	3656	3658	67	198	3656	48	129	7	3694	99	198	3692	85	173	
8	3656	3696	76	138	3668	81	48	8	3696	85	179	3668	76	61	
Крутильные колебания															
2'	-	514	71	3	340	75	2	2'	429	41	3	335	85	3	
3'	310	338	108	2	340	108	4	3'	333	103	3	333	105	4	
4'	360	362	111	4	359	111	4	4'	340	120	4	348	106	3	
5'	310	332	110	4	338	108	3	5'	327	100	3	356	105	2	
6'	360	390	100	3	462	68	3	6'	335	84	3	750	47	12	
3	-	432	52	13	641	52	6	2	346	83	3	496	86	2	
5	871	851	93	1	413	91	3	5	839	88	1	410	65	7	
6	360	353	114	3	306	108	4	6	360	115	3	306	107	3	
7	360	374	125	4	387	126	7	7	362	109	3	375	116	4	
8	310	330	52	2	393	99	1	8	332	90	3	392	111	5	

Таблица 4.  
Интерпретация колебаний валентных углов  $\nu_{OH}(\beta_{OH})$  МГИФ

	*	$\nu_{эксп}$		Ка			Кб		
		[5-11]	[18]	$\nu_{выч}$	ИК	КР	$\nu_{выч}$	ИК	КР
$\beta_{OH}$	2	1278	-	1275	119	64	1308	99	139
	5	-	1474	1477	112	11	-	-	-
		1210	1215	-	-	-	1207	142	8
	6	1176	-	1174	152	2	1185	46	23
	7	1176	-	1167	240	1	1161	83	15
	8	1176	-	1185	59	13	-	-	-
		-	-	-	-	-	1225	81	109
	2'	1181	-	1173	82	4	1172	55	6
	3'	1171	1210	1175	120	9	1171	96	5
	4'	-	-	1167	246	28	1169	202	27
	5'	1171	1181	1193	56	4	1179	133	5
	6'	-	-	-	-	-	1383	67	43
1159		1181	1172	55	6	-	-	-	

Примечание. В табл. 2-4 частоты приведены в см<sup>-1</sup>. Интенсивности полос ИК спектров в км/моль, интенсивности линий спектров КР в Å<sup>4</sup>/а.е.м. Надстрочным индексом помечены дублеты (d) и триплеты (t) полос.

Общей закономерностью для флавоноидов и изофлавоноидов является низкая интенсивность полос в ИК и КР спектрах, отнесенных к неплоским колебаниям связей С-Н (диапазон 1000-700 см<sup>-1</sup>), крутильным колебаниям углерод-углеродных связей шестичленных циклических фрагментов (ниже 600 см<sup>-1</sup>) и колебаниям валентных углов шестичленных циклов (интервал 700-500 см<sup>-1</sup>). Для задач спектроскопической идентификации флавоноидов и изофлавоноидов указанные полосы интереса не представляют.

## Заключение

Представленные результаты квантовохимических расчетов дают основание сделать вывод о возможности использовать метод теории функционала плотности в предсказательных расчетах структуры и колебательных спектров флавоноидов и изофлавоноидов, а также для выявления признаков спектроскопической идентификации конформеров позиционных таутомеров названных веществ. Подтверждение достоверности оценок является согласие полученных данных численных экспериментов с имеющимися данными лабораторных экспериментов - спектрами инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Отмечены общие закономерности в поведении спектральных полос бензольного и бициклического фрагмента молекул соединений.

## Литература

1. Ю.С. Тараховский, Ю.А. Ким, Б.С. Абдраимов и др. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушкино: Synchrobook. 2013. 310 с.
2. T. Teslova, Ch. Corredor, R. Livingston, et al. // J. Raman Spectroscopy. 2007. Vol. 38. № 7. P. 802-818.
3. A. Vavra, R. Linder, K. Kleinermaans // Chemical Physics Letters. 2008. Vol. 463. № 4-6. P. 349-352.
4. M.V. Cañamares, J.R. Lombardi, M. Leon // Morana. 2009. Vol. 6. P. 81-88.
5. M. Heneczkowski, M. Korpacz, D. Nowak, et al. // Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research. 2001. Vol. 58. № 6. P.415-420.
6. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.Ю. Степанович и др. // Естественные науки. 2012. № 4 (41). С. 133-140.
7. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105-111.
8. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 111-118.
9. М.Д. Элькин, А.Н. Панкратов, А.Р. Гайсина // Известия Саратовского Университета. Новая серия. 2014. Т.14. Серия: Химия, Биология, Экология. Вып.2. С.18-26.
10. М.Д. Элькин, И.Т. Шагаутдинова, А.М. Лихтер и др. // Естественные науки. 2014. № 2 (47). С. 86-93.
11. И.Т. Шагаутдинова, М.Д. Элькин, А.М. Лихтер и др. Интерпретация колебательных спектров морина // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов: Новый ветер, 2013. С 174-178.
12. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
13. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, А.Р. Гайсина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2011. № 2 (14). С. 55-61.
14. G. Raja, K. Saravanan, S. Sivakumar // Int. J. Appl. Bioeng. 2013. Vol. 7. № 1. P. 45-56.
15. В.Ф. Пулин, П.М. Элькин, М.А. Эрман // Вест. Сарат. гос. техн. ун-та. 2011. № 3 (37). С. 91-95.
16. Y. Erdoğan, O. Ünsalan, M.T. Güllüoğlu // Turk J. Phys. 2009. Vol. 33. № 5. P. 249-260.

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УРАЦИЛОВЫХ ОСНОВАНИЙ ДНК. НИТРОУРАЦИЛЫ

*П.М. Элькин<sup>1</sup>, Д.Д. Кочергина<sup>2</sup>, П.А. Дормидонтов<sup>2</sup>, С.А. Громовой<sup>2</sup>*

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

*<sup>2</sup>Каспийский институт морского и речного транспорта, Астрахань*

Результаты проведенных модельных расчетов структуры и спектра димеров нитроурацилов дают основание полагать, 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

Замещенные урацила (Рис. 1) являются базовыми фрагментами пиримидиновых оснований нуклеиновых кислот. Многообразие таутомерных форм соединений в различных фазовых состояниях определяют их многофункциональное биохимическое поведение. Отметим, что в периодической литературе наиболее полный эксперимент по колебательным спектрам представлен для метилзамещенных урацила. Этот факт дает возможность оценить достоверность результатов расчета параметров структурно-динамических моделей урациловых оснований ДНК в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [1]. Сошлемся на публикации [2-4]. Для галоидо, amino, карбокси фрагментов экспериментальные исследования касаются, в основном, 5- и 6-замещенных урацила. Теоретическая интерпретация указанного эксперимента, основанная на результатах модельных квантовых расчетов, представлена, к примеру, в работах [4,5].

Однако, теоретический и практический интерес представляет замещение в 1- и 3-положениях. Здесь будет сказываться влияние соседних атомов кислорода связей C=O. Особенно это касается кислородосодержащих фрагментов, в частности нитрогруппы.

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей возможных таутомерных форм димеров 1- и 3-нитрозамещенных урацила, выявление признаков их спектральной идентификации. Экспериментальные данные по колебательным (ИК и КР) спектрам 1- и 3-метилзамещенных урацила и их теоретическая интерпретация [2] привлечены в качестве теста.

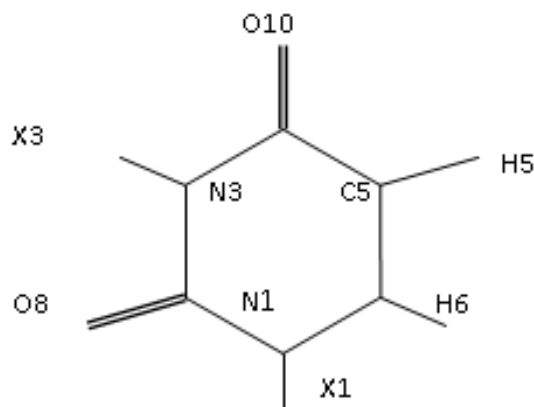


Рис. 1 Молекулярная диаграмма 1-, 3-нитроурацилов (X=H, NO<sub>2</sub>)

## Результаты модельных расчетов и их обсуждение

Для воспроизведения частот крутильных колебаний исходная геометрическая структуры 1- и 3-нитроурацилов предполагалась неплоской за счет поворота нитрофрагмента относительно плоскости пиримидинового кольца (группы симметрии C<sub>1</sub>). В 1- нитроурациле крутильные колебания воспроизвелись для двугранного угла D(C<sub>4</sub>,C<sub>5</sub>,O<sub>11</sub>,H) ~ 13°. Для 3-нитроурацила квантовые расчеты привели к конфигурации, при которой плоскости пиримидинового цикла и нитрофрагмента ортогональны (симметрия C<sub>s</sub>).

Образование димеров с водородными связями типа NH---O=C приводит к отклонению значений геометрических параметров урациловых фрагментов на величины ~ 0.01 Å для валентных связей и 0.5° для валентных углов. Значения длин водородных связей располагаются в интервале 1.78-1.91 Å, что совпадает с аналогичными данными, приведенными в работах [2-5].

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 нитрогруппы исследуемых нитроурацилов представлена в таблице 1. Оценка интенсивностей в ИК и КР спектрах для полос пиримидинового фрагмента в мономерах и димерах дана в таблицах 2-5. Полосы низкой интенсивности из рассмотрения исключены, как не представляющие интерес для задачи спектральной идентификации соединений.

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 [6]. Оценки ангармонических силовых констант заимствованы из работ [2-5].

Для 1-нироурацила (табл.1) возможно существование двух типов димеров с сильной водородной связью ( $N_3H_9---O_8C_2$  и  $N_3H_9---O_{10}C_4$ ). В качестве признака спектральной идентификации димеров 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  $N_3H_9$  и валентному колебанию связи  $C=O$  (табл.2). 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 ( $q_{NN}$ ).

Таблица 1.

Интерпретация колебаний  $NO_2$  фрагмента в нитроурацилах

Форма колеб	1- $NO_2$ (8---9)			1- $NO_2$ (9---10)			3- $NO_2$ (7---8)		
	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
$q_{NO}$	1666	264	13	1667	373	12	1707	673	7.9
$q_{NO}$	1281	163	95	1282	186	129	1284	686	25
$\beta_{ONO}$	831	280	22	831	270	27	832	344	11

Таблица 2.

Интерпретация колебаний пиримидинового фрагмента в димерах 1-X-урацилах

Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [2]	$\nu_{\text{выч}}$	8-9		9-10		Форма колеб	$\nu_{\text{выч}}$	8-9		9-10	
			ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
$Q, \gamma, \beta$	1644	1622	151	38	110	37	$Q, \beta, \gamma$	1629	56	96	43	109
$\beta, \beta_{NH}$	-	1457	-	-	96	87	$\beta_{NH}, Q, \beta$	1451	69	35	14	27
$\beta, \beta_{NH}$	1432	1415	269	22	84	1.5	-	-	-	-	-	-
$\beta_{NH}$	1386	1378	-	-	-	-	$\beta_{NH}$	1396	105	19	125	0.8
$Q, \beta_{NH}, \beta$	1358	1350	342	31	280	48	-	-	-	-	-	-
$\beta, Q$	1320	1304	128	5.5	196	7.4	$Q, \gamma, \beta_{C=O}$	1330	260	5.0	172	129
$q_{N-C}, \beta$	1224	1201	36	29	55	57	$\beta, Q, q_{NO}$	1250	896	13	946	86
$Q, \beta$	1188	1166	25	18	14	9.7	$\beta, Q$	1182	186	60	251	1.3
-	-	-	-	-	-	-	$\beta, Q$	1104	48	1.5	30	1.9
$Q, \beta$	1027	1006	26	4.5	30	3.5	$q_{NN}$	1005	572	18	664	13
$\gamma, Q$	963	952	12	6.6	16	18	$Q, \gamma$	936	69	11	255	27
$Q, \gamma$	749	736	19	52	58	68	$\gamma, Q$	730	53	8.3	59	22
$\beta_{C=O}, \gamma$	608	612	25	4.0	7.4	6.3	$\beta_{C=O}$	628	28	6.1	49	6.0
-	-	-	-	-	-	-	$\gamma$	594	7.6	4.8	52	6.5
$\gamma, \beta_{C=O}$	538	537	65	8.9	46	8.7	$\gamma$	540	55	6.4	45	11
$\gamma$	461	458	38	10	50	11	$\gamma$	332	51	14	94	1.2
$\beta_{C=O}$	388	396	90	1.5	120	1.3	$\beta_{C=O}, \chi$	388	73	8.2	35	23
$\rho, \rho_{C=O}$	-	796	58	1.6	55	1.9	$\rho$	804	48	2.8	58	16
$\chi, \rho_{C=O}$	760	750	22	0.5	28	0.5	$\chi, \rho_{C=O}$	745	79	19	70	6.5

Примечание. Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в спектрах ИК в  $\text{км/моль}$ , в спектрах КР в  $\text{в}^4/\text{аеи}$



Таблица 3.  
Интерпретация валентных и неплоских деформационных колебаний связей NH, валентных колебаний связей C=O в мономерах и димерах 1-X-урацилах

Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [2]	Мономер			Димер 8-9			Димер 9-10		
		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
1-метилурацилы										
$\nu_{\text{NH}}$	3430	3425	61	84	3198	1854	-	3139	2488	-
$\rho_{\text{NH}}$	-	-	-	-	3171	-	592	3104	-	742
$\nu_{\text{C=O}, \gamma}$	1704	1736	369	17	1729	747	82	1740	919	14
$\nu_{\text{C=O}, \gamma}$	1694	1728	818	39	1700	1843	30	1688	2027	164
$\rho_{\text{NH}}$	-	667	49	2,8	889	165	-	915	161	-
1-нитроурацилы										
$\nu_{\text{NH}}$	-	3464	76	89	3275	1654	-	3179	2651	-
$\rho_{\text{NH}}$	-	-	-	-	3251	-	598	3143	-	804
$\nu_{\text{C=O}, \gamma}$	-	1803	590	8,0	1769	1142	21	1808	1026	20
$\nu_{\text{C=O}, \gamma}$	-	1755	537	86	1754	1416	167	1712	1683	265
$\rho_{\text{NH}}$	-	659	37	3,2	865	199	-	906	172	-

Для 3-нитроурацила имеется один тип димера с сильной водородной связью (табл.3). 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 ( $\beta_{\text{C=O}}$ ) ~ 530  $\text{cm}^{-1}$  и неплоскому деформационному колебанию этой связи ( $\rho_{\text{C=O}}$ ) ~ 800  $\text{cm}^{-1}$ .

Таблица 4.  
Интерпретация колебаний пиримидинового фрагмента в мономерах и димерах 3-X-урацилах

Форма колеб	3-метилурацил						3-нитроурацил					
	$\nu_{\text{эксп}}$ [ ]	$\nu_{\text{выч}}$	Мономер		Димер		Форма колеб	$\nu_{\text{выч}}$	Мономер		Димер	
			ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
$\nu_{\text{Q}, \beta, \gamma}$	1648	1628	43	17	240	27	$\nu_{\text{Q}, \beta, \gamma}$	1633	91	21	268	36
$\beta_{\text{NH}, \text{Q}}$	-	1514	-	-	34	81		1516	-	-	139	90
$\beta_{\text{NH}, \text{Q}}$	1471	1460	63	5.5	-	-	$\beta_{\text{NH}, \text{Q}}$	1465	74	8.5	-	-
$\nu_{\text{Q}, \beta}$	1398	1380	31	3.4	20	8.6	$\beta, \beta_{\text{NH}, \text{Q}}$	1385	3.8	3.3	68	7.3
$\nu_{\text{Q}, \beta, \gamma}$	-	1356	104	4.5	94	23	$\nu_{\text{Q}, \beta}$	1366	9.9	8.8	26	32
	1274	1254	28	5.7	118	4.1		1225	-	-	238	3.7
$\beta$	1212	1206	33	9.1	49	27	$\beta, \beta_{\text{NH}, \text{Q}}$	1196	55	7.2	-	-
$\nu_{\text{QC}, \gamma, \beta}$	1124	1132	1.0	3.1	2.3	7.6	$\nu_{\text{Q}, \beta_{\text{NH}}}$	1168	74	10	42	52
$\nu_{\text{Q}, \beta_{\text{C=O}}}$	1121	1101	59	6.3	55	35	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	$\beta, \text{Q}$	1072	23	9.5	4.3	32
$\nu_{\text{Q}, \beta, \gamma}$	1070	1058	4.1	3.2	37	14.4	$\nu_{\text{Q}, \beta, \gamma}$	1046	6.8	2.6	60	7.1
	-	-	-	-	-	-	$\nu_{\gamma, \text{Q}}$	998	28	10	71	17
$\gamma$	-	844	0.5	3.2	26	3.2	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	$\gamma$	778	2.5	9.1	18	19
$\nu_{\text{Q}}$	-	691	1.4	21	3.5	54	$\nu_{\text{Q}, \gamma}$	707	8.7	0.4	29	0.7
$\beta_{\text{C=O}}$	595	581	10	0.4	68	1.2	$\nu_{\gamma, \beta_{\text{C=O}}}$	589	14	16	27	40
$\gamma$	-	536	12	4.0	101	11	$\beta_{\text{C=O}}$	550	5.2	1.0	50	7.4
$\gamma$	-	497	5.6	5.2	4.6	20	$\gamma$	523	17	4.2	122	13
$\beta_{\text{C=O}}$	-	405	26	1.2	96	1.6	$\beta_{\text{C=O}}$	423	1.1	9.3	10	19
	-	340	7.0	0.2	19	0.3	-	-	-	-	-	-
$\beta_{\text{CC}}$	-	-	-	-	-	-	$\gamma$	280	16	4.6	41	10
$\rho$	810	800	52	1.1	106	1.6	$\rho, \rho_{\text{C=O}}$	792	49	0.8	101	1.2
$\rho_{\text{C=O}, \chi}$	760	750	17	0.1	12	0.2	$\rho_{\text{C=O}, \chi}$	735	22	0.0	15	0.5
$\rho_{\text{C=O}, \chi}$	721	710	21	1.5	3.1	3.1	$\rho_{\text{C=O}, \chi}$	695	18	1.8	1.6	3.4
$\chi, \rho$	400	424	11	2.1	3.7	2.8	$\rho_{\text{NN}}$	397	15	1.3	7.3	1.5

Положение и интенсивность полос валентных ( $\nu_{\text{NO}}$ ) и деформационных ( $\gamma_{\text{ONO}}$ ,  $\beta_{\text{CNO}}$ ,  $\beta_{\text{NNO}}$ ) также можно использовать для идентификации типа замещения в нитроурацилах. Об этом свидетельствуют данные, приведенные в табл.5.

Сопоставление экспериментальных и вычисленных значений частот фундаментальных колебаний урациловых фрагментов в метил- и нитроурацилах (табл.1 и табл.3) подтверждают выводы работ [2-4], что влияние заместителя на электронную структуру пиримидинового кольца носит локальный характер и сказывается на валентных и деформационных колебаниях связей NX ( $X=\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ), а также деформационных колебаниях валентных углов шестичленного цикла, примыкающим к связям NX.

### Заключение

Результаты проведенных модельных расчетов структуры и спектра димеров нитроурацилов дают основание полагать, 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 5  
Интерпретация валентных и неплоских деформационных колебаний связей NH, валентных колебаний связей C=O в мономерах и димерах 3-X-урацила

Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Мономер			Димер			Мономер			Димер		
		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
$\nu_{\text{NH}}$	3464	3462	99	100	3124	3374		3505	116	109	3187	3168	
$\rho_{\text{NH}}$					3082		934				3147		599
$\rho_{\text{NH}}$	583	561	63	0,8	861	149		555	62	1,0	846	145	
$\nu_{\text{C=O}}$	1744	1742	304	20	1722	348	109	1784	319	20	1765	391	117
$\nu_{\text{C=O}}$	1697	1694	773	22	1670	2592	2.2	1744	719	27	1711	2529	10

### Литература

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
2. П.М. Элькин, М.А. Эрман, О.В. Пулин // Журн. приклад. спектр. 2006. Т. 73. № 4. С. 431-436.
3. М.Д. Элькин, А.М. Лихтер, Н.А. Равчеева и др. // Естественные науки. 2013. №3(44). С.121-127.
4. М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2013. №3(23). С.78-85.
5. Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, А.М. Лихтер и др. // Естественные науки. 2012. №2. С.220-227.
6. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Известия Саратовского Университета. Новая серия. Физика. 2011. Т. 11. В. 1. С. 20-25.

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦИТОЗИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ДНК. НИТРОЦИТОЗИНЫ

*П.М. Элькин<sup>1</sup>, Д.Д. Кочергина<sup>2</sup>, П.А. Дормидонтов<sup>2</sup>, С.А. Громовой<sup>2</sup>*

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

*<sup>2</sup>Каспийский институт морского и речного транспорта, Астрахань*

Результаты проведенных модельных расчетов структуры и спектра фундаментальных колебаний мономеров и димеров N1 и N3-таутомеров 5-нитроцитозина позволяют констатировать факт существования плоской конформационной структуры исследуемых соединений. Параметры полос, отнесенных к фундаментальным колебаниям нитрофрагмента, как в мономерах, так и димерах соединения следует считать характеристическими. Выявлены признаки спектральной идентификации таутомера как в свободном, так и конденсированном состояниях.

## Введение

Цитозины – известные основания ДНК. Их замещенные с электроноакцепторными свойствами фрагментов-заместителей являются биологически активными соединениями, приводящими к торможению и развитию клеток. К таковым, в первую очередь, относятся нитро-(NO<sub>2</sub>) и сульфоно-(SO<sub>2</sub>) фрагменты. Связать свойства биосоединений с их структурой и спектром на молекулярном уровне позволяют теоретические и численные методы молекулярного моделирования.

В данном сообщении представлены результаты построения структурно-динамических моделей N1- и N3 таутомеров 5-нитроцитозина (Рис. 1) для мономеров и димеров соединения. Для оценки параметров адиабатического потенциала молекулярных объектов использован метод функционала плотности DFT/b3LYP [1]. Результаты расчетов частот фундаментальных колебаний сопоставлялись с имеющими экспериментальными данными по спектрам ИК и КР 5-галоидо- и метилурацилам [2-5]. При интерпретации колебательного спектра использовалось физическое предположение о локальном взаимодействии заместителя на силовое поле шестичленного азациклического фрагмента цитозина, подтвержденного при построении структурно-динамических моделей ряда замещенных цитозина и урацила [6-9].

## Анализ модельных расчетов структуры и колебательных состояний

Исходная геометрия таутомеров 5-нитроцитозина предполагалась неплоской (симметрия C<sub>1</sub>). В результате оптимизации исходная тетраэдрическая структура аминофрагмента NH<sub>2</sub> превратилась в плоскую, а симметрию соединений можно отнести к группе C<sub>s</sub>. Значения оптимизированных значений длин валентных связей и валентных углов представлены в табл.1. По ним наглядно прослеживается характер изменения геометрических параметров цитозинового фрагмента для различных таутомеров и их димеров. Подчеркнем лишь факт несущественного их изменения при димеризации.

Согласно модельным расчетам имеет место внутримолекулярное взаимодействие между атомом кислорода нитрогруппы и атомом водорода аминогруппы. Длина указанной связи оценивается интервалом 1.89-1.96 Å. Смещение полос валентных колебаний связей NH аминогруппы ( $\nu_{\text{NH}_2}$ ) (~50 см<sup>-1</sup>) дает основание предположить наличие механизма слабой водородной связи.

Модельные расчеты фундаментальных колебательных состояний осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний

$$E_v = \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Подчеркнем тот факт, что оценки ангармонического смещения частот в рамках соотношения (1) и с использованием выражений для констант ангармоничности  $\chi_{sr}$  из работы [10], и применение процедуры масштабирования типа

$$\nu_{\text{анг}} = (0.98 - 4.4\text{E-}06 \nu_2) \nu_2 \quad (2)$$

хорошо согласуются между собой ( $\Delta\nu \sim 20 \text{ см}^{-1}$ ).

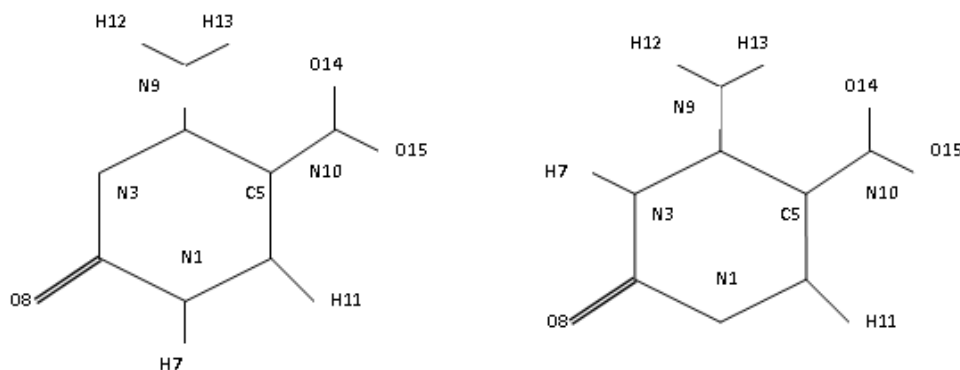


Рис. 1 Молекулярная структура N1 и N3 5-нитроцитозина

Таблица 1.

Оптимизированные значения геометрических параметров 5-нитроцитозинон

Параметры	N1		N3		Параметры	N1		N3	
	М	Д	М	Д		М	Д	М	Д
R(1,2)	1.45	1.42	1.38	1.37	A(1,2,3)	116	118	116	118
R(1,6)	1.33	1.33	1.30	1.31	A(1,2,8)	117	118	126	123
R(2,3)	1.36	1.35	1.44	1.40	A(2,3,4)	122	122	126	125
R(2,8)	1.21	1.23	1.21	1.23	A(3,4,5)	121	121	115	115
R(3,4)	1.32	1.33	1.35	1.35	A(3,4,9)	118	117	120	118
R(4,5)	1.46	1.45	1.41	1.41	A(4,5,6)	117	117	118	118
R(4,9)	1.34	1.34	1.34	1.33	A(4,5,10)	125	125	122	122
R(5,6)	1.37	1.37	1.42	1.41	A(1,6,5)	120	120	126	126
R(5,10)	1.44	1.45	1.43	1.43	A(1,6,11)	119	119	117	117
R(10,14)	1.24	1.22	1.25	1.24	A(4,9,12)	120	120	116	117
R(10,15)	1.23	1.24	1.22	1.22	A(4,9,13)	117	117	122	120
A(2,1,6)	123	122	119	117	A(5,10,14)	118	118	118	118
A(CNH)	115	117	114	117	A(5,10,15)	118	118	119	119

Образование димеров, межмолекулярная связь между атомами водорода связи NH и атомами кислорода фрагмента C=O оценивается по результатам моделирования величиной  $\sim 1.70$  Å, приводит к существенному смещению полос, интерпретированных как валентное ( $\nu_{\text{NH---}}$ ) и неплоское деформационное ( $\rho_{\text{NH---}}$ ) колебания связи NH. Полосы валентные колебаний смещаются в длинноволновый диапазон на величину  $\sim 500$  см<sup>-1</sup>, для деформационных колебаний имеет место смещение в коротковолновый диапазон на величину  $\sim 300$  см<sup>-1</sup>. Следует констатировать факт наличия механизма сильной водородной связи, что согласуется с характером поведения указанных полос при димеризации 5-Х замещенных цитозина, представленных и в публикациях [6-9]. Отметим также, что димеры обладают симметрией C<sub>2h</sub>, поэтому для них в ИК и КР спектрах соблюдается альтернативное правило отбора по интенсивности.

Предлагаемая на основании модельных расчетов интерпретация фундаментальных колебаний таутомеров 5-нитроцитозина представлена в табл. 2. Из рассмотрения исключены полосы слабой интенсивности, как не представляющие интерес для задачи спектральной идентификации таутомеров. Одной полосой с усредненной частотой представлены колебания энергетическая щель между которыми не превышает величину  $\sim 20$  см<sup>-1</sup>.

Представленные данные по характеристикам полос (положению и интенсивностям) в диапазоне 1500-1100 см<sup>-1</sup> можно использовать для задачи спектральной идентификации таутомеров 5-нитроцитозина.

## Заключение

Результаты проведенных модельных расчетов структуры и спектра фундаментальных колебаний мономеров и димеров N1 и N3-таутомеров 5-нитроцитозина позволяют констатировать факт существования плоской конформационной структуры исследуемых соединений. Параметры полос, отнесенных к фундаментальным колебаниям нитрофрагмента, как в мономерах, так и димерах соединения следует считать характеристическими. Выявлены признаки спектральной идентификации таутомера как в свободном, так и конденсированном состояниях.

### Литература

1. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel and ath. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2003.
2. J.R. Sambrano, A.R. Souza, J.J. Queralt, et al. // Chemical Physics. 2001. Vol.264. P.333-340.
3. V. Krishnakumar, V. Balachandran // Spectrochim. Acta. 2005. Vol. 61A. № 5. P.1001-1006
4. S. Gunasekaran, S. Seshadri, Muthu. // Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2006. Vol. 44. P.581-586.
5. V.K. Rastogi, M.A. Palafox, K. Lang, et al. // Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2006. Vol. 44. P.553-560.
6. М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Е.Ю. Степанович и др. // Вест. Сарат. гос. техн. ун-та. 2013. № 1 (69). С. 74-79.
7. М.Д. Элькин, Н.А. Равчеева, В.Ф. Пулин и др. Колебательные спектры 5-галлоидоцитозинон в конденсированном состоянии // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2012. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. Изд-во "Новый ветер". 2012. С. 106-109.

8. Р.М. Элькин, Д.Д. Кочергина, А.Р. Гайсина Структурно-динамические модели и спектральная идентификация замещенных цитозина //Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013. Под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучин. Саратов. 2013. Изд-во "Новый ветер". С. 158-161.  
 9. М.Д. Элькин, В.В. Смирнов, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Естественные науки. 2013. № 3 (44). С. 115-121.  
 10. М.Д. Элькин, В.Ф. Пулин, А.Б. Осин //Вест. Саратов. гос. техн. ун-та. 2010. № 4 (49). С. 36 – 39.  
 11. V. Kleza, S. Bekesiene //Acta physica Polonia A. 2011. Vol.119. № 2. P.198-193.

Таблица 2

Интерпретация фундаментальных колебаний 5-нитроцитозина

Форма колеб	v <sub>эксп</sub> [2-5]	v <sub>выч</sub>	Мономер		Димер		Форма колеб	v <sub>эксп</sub> [2-5]	v <sub>выч</sub>	Мономер		Димер	
			ИК	КР	ИК	КР				ИК	КР	ИК	КР
Конформер N1													
q <sub>NH2</sub>	3560	3523	124	49	240	114	γ,β	1123	1103	44	3	172	25
q <sub>NH</sub>	3464	3423	103	144	-	-	γ,β	1059	1071	-	-	155	29
q <sub>NH...</sub>	-	2949	-	-	5674	-	β <sub>CNH</sub>	1040	1038	89	8	-	-
q <sub>NH...</sub>	-	2890	-	-	-	1194	Q,γ	930	907	-	-	39	2
q <sub>NH2</sub>	3374	3390	105	118	223	316	γ <sub>ONO</sub>	852*	838	42	6	40	24
Q <sub>C=O,γ</sub>	1740	1754	693	70	-	-	Q,γ	749	765	-	-	7	49
Q <sub>C=O,γ</sub>	1679	1690	-	-	2045	146	Q,γ	717	735	16	20	-	-
Q,β,γ	1650	1636	726	14	1936	33	γ	-	634	15	2	215	8
β <sub>HNH</sub>	1565	1572	76	8	396	9	β <sub>C=O</sub>	609	603	0	4	4	17
q <sub>NO,β<sub>CNO</sub></sub>	1525*	1545	294	8	398	87	γ	-	546	0	4	21	25
Q,β <sub>NH</sub>	1508	1527	-	-	346	70	β <sub>C=O</sub>	-	466	8	2	69	5
Q,β <sub>NH</sub>	1472	1491	89	18	-	-	γ	-	378	3	5	29	12
β <sub>NH,β<sub>HNH</sub></sub>	1447	1438	128	3	600	88	β <sub>CN=O</sub>	-	258	12	1	53	1
β <sub>NH,Q</sub>	1400	1405	29	8	-	-	ρ <sub>CNO,χ</sub>	-	728	5	1	31	3
q <sub>NO,γ,β</sub>	1351*	1309	377	197	1036	680	ρ <sub>NH--</sub>	-	932	-	-	110	-
β	1284	1282	45	22	121	5	ρ <sub>NH</sub>	-	678	58	1	-	-
Q,γ,β	1222	1247	90	6	362	19	χ	416	424	104	2	166	2
β,β <sub>NH</sub>	1160	1188	75	5	-	-	χ	406	382	102	0	238	0
Конформер N3													
q <sub>NH2</sub>	3544	3506	106	77	474	68	β,β <sub>NH</sub>	1380	1365	53	45	29	212
q <sub>NH</sub>	3464	3410	46	104	-	-	β <sub>NH</sub>	1342	1330	209	7	-	-
q <sub>NH...</sub>	-	2945	-	-	4066	-	q <sub>NO,β,β<sub>NH</sub></sub>	-	1300	112	94	653	268
q <sub>NH...</sub>	-	2881	-	-	-	769	β,β <sub>NH</sub>	1284	1275	331	60	957	107
q <sub>NH2</sub>	3374	3353	-	-	212	261	γ	1160	1152	8	1	138	67
q <sub>NH2</sub>	-	3325	125	94	-	-	γ,Q	930	942	-	-	120	4
Q <sub>C=O,γ</sub>	1740	1752	631	79	-	-	γ <sub>ONO</sub>	-	840	14	10	9	26
Q <sub>C=O,γ</sub>	1679	1686	-	-	1903	28	γ	-	773	11	17	6	63
Q,γ,β <sub>NH</sub>	1595	1614	669	5	1006	145	γ	-	652	19	3	235	6
Q,β,γ	-	1593	344	8	426	27	γ	520	538	1	9	30	15
β <sub>HNH,q<sub>NO</sub></sub>	1565	1563	74	15	544	14	β <sub>CNO,β<sub>CN</sub></sub>	-	263	13	1	60	3
β <sub>HNH,q<sub>NO</sub></sub>	1537	1526	-	-	477	97	ρ <sub>NH--</sub>	-	941	-	-	139	0
β <sub>HNH,q<sub>NO</sub></sub>	1472	1475	190	7	-	-	ρ <sub>NH</sub>	-	604	111	2	-	-
Q,β,γ	1447	1455	73	67	85	124	χ	416	425	14	0	380	2
β <sub>NH</sub>	1400	1418	-	-	487	10	χ	-	305	131	0	-	-

**Примечание.** Частоты колебаний  $\nu$  в см<sup>-1</sup>, интенсивности в ИКС в Км/моль, в СКР – Å<sub>4</sub>/а.е.м. Символом \* помечены экспериментальные данные из работы [11]



# МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ОПТИКИ И СМЕЖНЫХ ПРЕДМЕТОВ

## КРИТЕРИИ НАУЧНОСТИ ДИССЕРТАЦИИ

*В.М. Аникин<sup>1</sup>, И.В. Измайлов<sup>2</sup>, Б.Н. Поизнер<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>*Томский национальный исследовательский государственный университет, Томск*

Рассматриваются атрибуты диссертации как научного произведения и средства оперативной саморегуляции в науке: идеалы научности, истинность результатов и выводов, научный смысл, общеобязательность и воспринимаемость, верифицируемость и фальсифицируемость результатов, операционализируемость, измеримость. Предложены логические формы для положений, выносимых на защиту. Даны практические рекомендации для соискателей по представлению диссертации к защите.

Наука – это приобретённые нами знания о том, как избежать самообмана.

*Р.Ф. Фейнман*

...Прогресс как в области теории, так и в области практики, обусловлен лишь стремлением людей найти то, что я называю разумными объяснениями.

*Д. Дойч*

### Введение

В научной среде сложились определённые критерии, нормы, науковедческие положения и «договорённости», применяемые при анализе качества научной работы. Критерии научности вытекают непосредственно из самого понятия *науки* как сферы человеческой деятельности, имеющей функцией выработку и систематизацию достоверных, адекватных (реальности), объективных знаний о действительности, формирование рационального миропонимания.

Диссертация – особый вид научной работы, автор которой претендует на формальное признание его достижений в форме присуждения соответствующей искомой учёной степени. И это обстоятельство требует от него особого внимания при демонстрации характеристик работы как именно научной. Как показывает опыт проведения диссертационных защит, далеко не все претенденты на учёную степень представляют себе, *что* они должны демонстрировать в своей работе помимо собственно представления полученных *новых знаний*. А «голые» научные результаты – это далеко не полная ценностная характеристика диссертации как научного произведения.

Некоторые наиболее общие, важные и актуальные для соискателей науковедческие характеристики диссертации описываются в данных заметках.

### Истинность, смысл, общеобязательность и воспринимаемость научных результатов

По своему смыслу, защита диссертации должна прежде всего сводиться к обоснованию представленных в ней новых научных положений и (отчасти) результатов, формулировки которых «не укладываются» в «оболочку» положения. Защищаемое положение – это научное умозаключение, высказывание.

Что может свидетельствовать в пользу истинности полученного творческого продукта *на момент его представления*? Одним из атрибутов является «общеобязательность» (без каких-либо исключений), ведущая, в том числе, к глобализации науки и мировой культуры в целом. Как отмечал один из корифеев русского естествознания, мыслитель и знаток истории науки В.И. Вернадский, «...в общеобязательности научных данных кроется самое коренное отличие науки от других созданий человеческой жизни» [1, с. 125]. «Общеобязательность» подтверждается воспроизводимостью результатов при заданных условиях и их независимостью от не относящихся непосредственно к научной деятельности личностных характеристик ученого (его возраста,

национальности, политических взглядов и т.д.). Именно качество «общеобязательности» придает добытым знаниям смысл.

Признанию «общеобязательности» результата предшествует его «восприимчивость», требующая в качестве идейно-экспериментальной базы согласованных стандартных способов проведения исследований, описания их процедур и получения результатов, что облегчает общение и дискуссию между специалистами в течение некоторого периода времени, когда к результату «привыкают» [2, с. 150]. «Скорость» признания результата может определяться не только степенью убедительности его доказательности, но и социальными и человеческими факторами. Классический пример: идеи И. Ньютона после выхода в свет «Математических начал натуральной философии» (1687) «пробивались» в общественное сознание в течение нескольких десятков лет.

Действенность критериев общеобязательности и восприимчивости демонстрирует история научных открытий. На хронологической оси встречаются *все* события, с которыми связаны те или иные творческие достижения естествоиспытателей и инженеров: гениальные догадки, экспериментальные факты, постановки проблем, убедительные теории, открытия, плодотворные идеи, пионерские изобретения, точные модели природных явлений, полезные приспособления, поучительные неудачи и т.д. Уже по одной этой причине история науки и техники обладает бесспорной познавательной силой. Знание истории науки – непосредственно либо косвенно – облегчает освоение её предмета помогает постепенно овладеть специальной терминологией, ориентироваться в эпонимии, в содержании споров между учёными, представить себе судьбу некоторых творческих идей, различные периоды развития науки.

### Верифицируемость и фальсифицируемость результатов

В процессе установления и подтверждения истинности (ложности) научного знания используются две процедуры – верифицируемости и фальсифицируемости.

Под *верифицируемостью* понимается гарантированная возможность процедуры установления *истинности* (достоверности) полученных результатов (научного высказывания) по общепринятым правилам путём сопоставления с данными опыта, с теоретическими положениями. Творчество в науке «должно полагаться не только на логические структуры, не противоречащие сами себе, но и подчиняться правилу воспроизводимости экспериментальных доказательств» [3, с. 19, 20].

Примерами проверяемых идей служат понятия, теории, гипотезы. «Гипотезы связывают группы фактов в определённые теоретические (смысловые) конструкции». Некоторые из них имеют короткую жизнь и сходят со сцены под воздействием вскрытых противоречий в их содержании и / или новых фактов. Чем больше явлений может правильно объяснить теоретическая конструкция, чем больше фактов она описывает, тем выше степень её устойчивости, т.е. время жизни. Согласно некоторым ожиданиям, «в пределе своей эволюции физическая теория должна охватывать любые аспекты мироздания» [4, с. 327].

*Фальсифицируемость* – гарантированная возможность процедуры установления, наоборот, *ложности* полученных результатов (опять же по общепринятым правилам) путём сопоставления с экспериментальными данными и (или) с фундаментальными положениями теории, которая принята в научном сообществе. Принцип фальсифицируемости (в противовес принципу верифицируемости), т.е. принципиальной *опровержимости* любого *научного* утверждения, принадлежит (1963) К.Р. Попперу (1902–1994), британскому философу, логика, социологу. Поппер обосновывает гипотетический характер и подверженность ошибкам любой науки: так называемый принцип *фаллибилизма* – неизбежное присутствие погрешности в познавательных операциях. С этих позиций история познания есть история смелых предположений и их перманентных опровержений. В пользу позиции Поппера свидетельствуют многочисленные эпизоды из истории науки [1; 5]. Поэтому и ценна критика как средство устранения ошибок, а в другой терминологии – источник опровержения, «антиобоснования» [6, с. 212].

Процесс научного познания непрерывен, и границы применимости научных теорий постоянно уточняются. По изящному замечанию Л. М. Марковой, знание в форме общепринятой

теории постоянно пребывает в состоянии ожидания неизбежного опровержения, а истина является довольно-таки мимолётным свойством знания: им обладает только господствующая на данный момент теория (как говорили древние, «Temporis filia veritas», т.е. «Истина – дочь (своего) времени»). Предшествующие и, по существу, сданные в научный архив теории уже не обладают *истинностью* (в абсолютном понимании), но они обладают *смыслом*, если с ними можно спорить, аргументировано опровергать и т.п. Существующим дискуссионным теориям (к примеру, Д. Рюэль называл теорию турбулентности «кладбищем теорий») тоже свойственна научность постольку, поскольку они обладают смыслом. С бессмысленными же высказываниями «в науке никто не спорит, не дискутирует, и никто их не опровергает. На них просто не обращают внимания» [7, с. 93–95].

### Научная терминология. Операционализируемость. Измеримость

В контексте проблемы воспринимаемости новых результатов определенную роль играет научная терминология, в том числе (!) непротиворечивость и однозначность терминов, используемых в пределах диссертационной работы. Многовековая жизнь науки доказывает, что содержание отдельных важных терминов со временем, конечно, постепенно изменяется, в связи с чем важное значение приобретает работа по «своевременной» непротиворечивой классификации терминов и обозначаемых ими понятий. Дело это ответственное, недаром академику Л.И. Мандельштаму (1879–1944) приписывают такое высказывание: «Если вы хотите погибнуть, займитесь классификацией». Научковед С.Д. Хайтун полагает, что удачный или неудачный «выбор автором основных для его теории терминов и (или) её названия может определить судьбу теории» [8] и в качестве примера приводит несчастливую судьбу научных идей французского естествоиспытателя Ж.-Б. Ламарка (1744–1829).

Как представляется, нечто похожее можно высказать и в отношении умения диссертанта представить свою работу, уровня его лингво-дисциплинарной компетенции [9].

Гарантированную возможность указать, какие операции (практические, мысленные) необходимо проделать, чтобы дать ответ на вопрос о том, что означает данное понятие (термин) связывают с методическим приемом, называемым *операционализируемостью*. Операционализм (от лат. *operatio* – действие) – методологическая позиция, которую разработал американский физик-экспериментатор и философ науки П.У. Бриджмен (1882–1961). Согласно ей, содержание научных понятий и теоретических конструкций обуславливается совокупностями экспериментально-измерительных и или умственных (подобно процедурам счёта) *операций*. Так, Бриджмен показал, как через действия с «линейкой» и «часами» А. Эйнштейн вводил понятия времени и пространства в свою теорию относительности. При этом операциональное значение должно быть настолько единственным, насколько это возможно, чтобы не возникло разных имён для обозначения одного и того же понятия.

Возможность подвергнуть изучаемые объекты измерительным действиям (экспериментально определить значение некоторой величины с использованием средств измерений) характеризуют *измеримостью* [2, с. 150]. Как считал еще в самом начале XX в. немецкий химик и философ В.Ф. Оствальд (1853–1932), если каждая величина, входящая в формулу, сама по себе измерима, то это закон природы, а если содержит неизмеримые величины, то это гипотеза в математической оболочке; *в плоде есть уже червь*. Сегодня признано, что измерение – «универсальное средство количественного познания реальности, лежащее в основе всякого физического знания» [10, с. 142].

### Конвенциализм и принцип антропности в науке

Перечисленные выше критерии научности (истинность, доказанность, однозначность, точность, определённость, верифицируемость, фальсифицируемость, операционализируемость, измеримость) германский социолог Н. Луман (1927–1998) относил к оперативным средствам *управления (самоуправления)* наукой. Соблюдение норм научности есть условие необходимое, но

вовсе не достаточное для творческих достижений, ибо в центре научной работы находится человек.

Согласно *конструктивной теории познания* исследователь не столько отражает мир, сколько изобретает, конструирует его. Человеческое начало в научном познании проявляется, по мнению бывшего главы Европейского союза физиков и одного из руководителей ЦЕРН'а А. Дзикаки, в том, что «*воображение в Науке* соответствует придумыванию нового принципа, нового явления, нового закона и воображению нового эксперимента», в отличие от воображения в *Логике*, которое «означает изобретение новых математических структур со своими аксиомами и своими правилами». Естественно, творчество в науке «должно полагаться не только на логические структуры, не противоречащие сами себе, но и подчиняться правилу воспроизводимости экспериментальных доказательств» [3, с. 19, 20]. В науке не существует «чистых», никак не зависящих от какой либо теории, данных наблюдения и эксперимента. Уже сами термины, в которых наблюдатель описывает результаты наблюдений и экспериментов, явно либо неявно связаны с определённой теорией, концепцией, общей идеей. Кроме того, «начало» и «конец» опыта регламентирует наблюдатель. А из чего он исходит? Из определённых (возможно, даже не всегда чётко осознаваемых им) предписаний какой-то теории, методологической позиции, традиций школы, к которой он принадлежит, и т.п.

«Приписывание» каких-либо качеств научному исследованию носит конвенциональный (договорной) характер. Термин «*конвенциональный*» (от лат. *conventionalis* – соответствующий договору, *conventio* – соглашение) имеет смысл «*принятый сообществом, отвечающий установленной традиции*». Конвенционализм в науке означает, что в основу математических и естественно-научных теорий кладут – по договорённости между учёными – некоторые соглашения. Выбор этих соглашений обусловлен логикой целесообразности или даже простого удобства [11].

Обязательное (неустранимое) присутствие наблюдателя (исследователя) в познавательных действиях находит обобщение в активно дискутируемом методологическом принципе *антропности* физики, который в одной из формулировок (А.Л. Зельманов) выглядит так: «Мы являемся свидетелями процессов определённого типа потому, что процессы другого типа протекают без свидетелей».

### Предмет защиты, заимствования, плагиат

В кристаллизованном виде научный смысл достижений соискателя учёной степени передается посредством защищаемых положений, облакаемых в определенную логическую форму. Научный смысл устанавливается в умственном акте посредством, по крайней мере, трёх логических операций, порой неосознаваемых явно. К ним относятся дизъюнкция (от лат. *disjunctio* – разделение, различие), *конъюнкция* (от лат. *conjunctio* – союз, связь), импликация (от лат. *implicite* – тесно связываю). В результате их применения обнаруживается, что: 1) некое значение противостоит другим значениям; 2) но это значение к тому же сопоставимо с какими-либо значениями; 3) из этого значения выводимы *новые* значения, т.е. смысл. Рекомендации по формулировке защищаемых положений и примеры формулировок нами приводились в ряде публикаций. Поэтому здесь мы ограничимся лишь рассмотрением научных положений с позиций требований их действительной новизны и оригинальности.

Научная работа создаётся не на пустом месте: «контекст, порождающий новое в науке, формируется не произвольным образом» [7, с. 96], он связан с уже существующим знанием, предопределяется возникшими в нём трудностями и потребностями. И требующаяся от соискателя актуализация диссертационного исследования предусматривает активную работу с научной литературой, «очерчивания» соответствующей «научной ниши», вмещающей предмет его исследований. Волей-неволей соискатель при обосновании объекта и предмета, целей, задач и методов исследования вынужден прибегать к критическому анализу публикаций, близких к предмету его занятий. «Физическое» присутствие в диссертации осмысленного текста, содержащего чужие результаты в форме критического обзора и цитирования, не является



криминалом в случае наличия соответствующих ссылок. В этом контексте «заимствования» допустимы; допустимы в диссертационной работе и принципиально новые умозаключения, которые соискатель смог сделать на основе анализа литературных данных.

Для диссертации «плагиатом» является вынесение в защищаемые положения выводов и результатов, полученных другими исследователями, (пусть и в видоизменённой форме, не влияющей на суть). И именно обнаружение этого обстоятельства должно служить главным обоснованием для снятия диссертации с защиты *независимо* от величины «процента заимствований», устанавливаемого исключительно формально «антиплагиатными» системами!

Другие нюансы, служащие «тормозом» на пути диссертанта, могут носить дискуссионный характер: корректно ли классифицирована специальность, соответствует ли идейный и предметный вклад требованиям официальных документов и заявленным притязанием, насколько актуальна постановка задач исследования, насколько обоснованы выводы диссертационной работы и т.д. «Мерки» у различных диссертационных советов в этих вопросах могут существенно различаться, что, в частности, может привести и приводит к пропуску слабых диссертаций, подрыву репутации не только отдельных советов, но и самого понятия «диссертационная защита».

### Заключение. Теоретические и практические выводы для соискателя

Российская наука сегодня остро нуждается в притоке талантливых кадров – одновременно молодых и профессионально подготовленных. Престижным показателем степени такой подготовленности остаётся защита диссертации. Работа и аспирантов, и соискателей, и диссертационных советов должна соответствовать идеалам научности, консолидирующим работу научного сообщества, обеспечивающих развитие науки и играющих роль символа научного познания [12, гл. 1]. По своему происхождению идеалы научности есть, во-первых, теоретические *принципы*, которые были выработаны в ходе эволюции познавательной деятельности. Во-вторых, идеалы научности есть фактор, вносящий *единый порядок*, координацию в проведение исследований членами научного сообщества. Они сложились по мере осмысления способов выработки знания. В режиме смены и противоборства идеалы научности – в процессе развития науки – становятся эталонами работы: исследовательской группы, лаборатории, научной школы и т.п. Затем идеалы научности становятся дисциплинарными образцами, позволяющими учёному отнести себя к тому или иному научному «цеху». В конце концов, они – социально признанные нормы, которые реализуются в системе образования, в подготовке аспирантов и т.д., а также ценности, которые принимаются «здоровым смыслом науки» и достаточно культурным внеученым окружением.

Диссертация и (в первую очередь) защищаемые положения и результаты должны прежде всего обладать явными признаками новизны и целостности, т.е. демонстрировать внутреннее единство содержания. Целостность отнюдь не сводится к приветствуемому многими экспертами понятию «законченности», ибо по своему смыслу научное исследование суть нескончаемый процесс!

Качественная диссертация помимо корректного, логически стройного, осмысленного представления новых результатов должна содержать и соответствующий «аккомпанемент» в виде системы «проверочных средств» истинности вынесенных на защиту научных положений и результатов, ибо наука зиждется на проверяемых фактах и идеях. Эти средства перечислялись выше. Что можно посоветовать соискателю? Нужно на заключительной стадии подготовки диссертации попытаться обзреть её с позиции стороннего учёного, критически проанализировать использованную в работе аргументацию, приемы верификации полученного знания. Научоведческая характеристика работы в концентрированном виде отражается в ее аспектных характеристиках, представляемых в автореферате и во введении к диссертации [13–16].

Следует иметь в виду, что формулировка положений, выносимых на защиту, и выводов требует особой формы умственной деятельности, позволяющей из мозаики полученных данных «сконструировать» обобщающие заключения, имеющие объяснительное и прогностическое значения [17–19]. Отличительный признак диссертации – оригинальность защищаемых



положений; некритические заимствования и откровенный плагиат при формулировке положений квалифицируются как научная несостоятельность.

«Текущий контроль» за уровнем диссертационной работы осуществляется рецензентами и читателями научных журналов, участниками научных конференций и семинаров, где представляются фрагменты исследовательских материалов [20]. Нужно с благодарностью воспринимать критические замечания. Порой одна фраза, прозвучавшая со стороны, помогает усилить или по-новому перестроить «дебютную идею» работы. В то же время нужно иметь в виду, что «не все замечания одинаково полезны»: в первую очередь подлежат исправлению (в случае необходимости) формальные и содержательные моменты, предусмотренные документами, регулирующими диссертационный процесс и оформление диссертации.

«Завоевание» внимания научной аудитории на заключительной стадии процесса представления диссертации (то, что мы ранее называли термином «восприимчивость») достигается также посредством рассылки автореферата и размещения текстов автореферата и диссертации в Интернете. В этой связи существенно «обнажается» лингводициплинарная компетенция автора диссертации [9] – научная эрудиция, владение средствами грамотного вербального представления результатов, терминологией, умение делать смысловые умозаключения.

Хотелось бы отметить еще тот факт, что физико-математическая подготовка с её установкой на анализ, синтез, модельное и проектное мышление оказывается продуктивной предпосылкой для освоения студентами и аспирантами гуманитарной составляющей. Это даёт им *modus operandi* (образ действия) для изучения и конструктивного участия в исследовании и преобразовании всех ярусов реальности [12, с. 16] (в будущем), а также для саморазвития, *self-development* (уже в настоящем) [21, с. 21].

#### Литература

1. В.И. Вернадский Труды по истории науки в России. М. : Наука, 1988. -464 с.
2. Н. Луман // Логос: журнал по философии и прагматике культуры. 2004. № 5 (44). С. 131–168.
3. А. Дзикаки Творчество в науке. М.: Эдиториал УРСС, 2001. -240с.
4. В.В. Чернуха Мы и миры Мироздания: Новая физическая картина мира. М.: ЛЕНАНД, 2013. -400 с.
5. Дж. Грант Отвергнутая наука: Самые невероятные теории, гипотезы, предположения. М.: Мартин, 2012. -352 с.
6. Е.П. Никитин Открытие и обоснование. М. : Мысль, 1988. -221 с.
7. Л.А. Маркова Наука на грани с ненаукой. М. : «Канон+» РООИ «Реабилитация», 2013. -336 с.
8. С.Д. Хайтун // Вопросы философии. 2013. № 2. С. 62–74.
9. В.М. Аникин, Б.Н. Пойзнер // Известия Саратовского университета. Новая серия. 2013. Сер. Физика. Т. 13. Вып. 1. С. 80–869.
10. В.И. Кураев, Ф.В. Лазарев Точность, истина и рост знания. М. : Наука, 1988. -240 с.
11. С.А. Лебедев, С.Н. Коськов // Вопросы философии. 2013. № 5. С. 57–69.
12. И.В. Измайлов, Б.Н. Пойзнер О науке, событиях в истории изучения света, колебаний, волн, об их исследователях, а также глоссы и этимоны : учеб. пособие. Томск: Издательский Дом ТГУ, 2014. -380с.
13. В.М. Аникин, Д.А. Усанов Диссертация в зеркале автореферата: методическое пособие для аспирантов и соискателей учёной степени естественно-научных специальностей. 3 изд., перераб. и доп. М.: ИНФРА-М, 2013. -128 с.
14. В.М. Аникин, Д.А. Усанов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 61–73.
15. В.М. Аникин, Б.Н. Пойзнер, Д.А. Усанов // Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика. 2009. Т. 17, № 3. С. 137–157.
16. В.М. Аникин, Б.Н. Пойзнер // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 6. С. 105–108.
17. В.М. Аникин, Б.Н. Пойзнер // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 8/3. С. 213–214.
18. В.М. Аникин, Б.Н. Пойзнер // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. № 10/3. С. 118–120.
19. В.М. Аникин, Б.Н. Пойзнер // Вестник Томского государственного университета. Философия. Социология. Политология. 2013. № 2. С. 15–20.
20. В.М. Аникин, Б.Н. Пойзнер // Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика. 2014. Т. 22. № 2. С. 95–102.
21. Э.А. Соснин, Б.Н. Пойзнер Из небытия в бытие: творчество как целенаправленная деятельность. Томск : STT, 2011. -520 с.

## КУЛЬТУРА МОДЕЛИРОВАНИЯ В ФИЗИКЕ И МАТЕМАТИКЕ

Г.В. Симоненко<sup>1</sup>, О.И. Симоненко<sup>2</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов<sup>2</sup>АОУ «Гимназия №4» г. Саратова, Саратов

В статье рассмотрены различные модели и их взаимосвязь. Дано описание различных этапов моделирования. Кратко изложено понятие точности в моделировании.

## Введение

Сегодня роль персональных компьютеров в различных видах деятельности человека столь многогранна, что этому можно посвящать целые книги. Мы в основном ограничимся рассмотрением вопросов, связанных с физикой и математикой, или, говоря другими словами, моделировании физических процессов или технических устройств. В этом случае можно выделить следующие области использования компьютера в физике и математике:

- организация научной деятельности;
- проведение разовых вычислений с использованием численных методов расчета;
- проведение аналитических преобразований;
- проведение вычислительного эксперимента или моделирования физического процесса или технического устройства;
- управление устройством или физическим процессом в реальном масштабе времени.

Если проанализировать взаимосвязь между отдельными областями применения компьютеров в физике или математике, то окажется, что все они между собой взаимосвязаны и одна область применения не может существовать без другой. Следует подчеркнуть, что для физиков наиболее важной областью использования компьютеров является моделирование физических процессов или технических устройств. Именно этому будет посвящена статья.

## Понятие модели и моделирования

Большая советская энциклопедия дает следующее определение модели [1]:

«Модель (франц. modèle, итал. modello, от лат. modulus - мера, мерило, образец, норма),

1) образец, служащий эталоном (стандартом) для серийного или массового воспроизведения (модель автомобиля, модель одежды и т. п.), а также тип, марка какого-либо изделия, конструкции;

2) изделие (изготовленное из дерева, глины, воска, гипса и др.), с которого снимается форма для воспроизведения в другом материале (металле, гипсе, каине и др.);

3) человек, позирующий художнику (натурщик), и вообще изображаемые объекты ("натура");

4) устройство, воспроизводящее, имитирующее (обычно в уменьшенном, "игрушечном" масштабе) строение и действие какого-либо другого устройства ("настоящего") в научных, практических (например, в производственных испытаниях) или спортивных целях.»

Таким образом, мы видим, содержание понятий "модель", в различных сферах знания и человеческой деятельности чрезвычайно разнообразно. Общее состоит в том, что модель в том или ином смысле, более или менее полно имитирует объект. Исходя из этого дадим следующие определения физической и математической модели [2, 3].

Под **физической моделью** мы будем понимать упрощенное представление схему, изображение или математическое описание какого - либо процесса, явления или технического устройства в физике. Под **моделированием** мы будем понимать исследование объектов или явлений на основе их моделей.

**Математической моделью** будем назвать любую совокупность элементов и связывающих их операций.

Как видно из определений математической и физической моделей они существенно различаются. С содержательной точки зрения интересны модели, являющиеся адекватным отображением реальных или реализуемых объектов, процессов или явлений. С математическими

моделями непосредственно связан метод познания отображаемых моделью объектов. Следует отметить, что физическая модель включает в себя математическую модель как составную часть, так как кроме математического описания физическая модель включает в себя представление о физических законах, которым эта модель должна подчиняться.

Модели по своему функциональному назначению можно разделить на рабочие (например, автопилот, протез заменяемого органа, манекен) и исследовательские. Последние модели предназначены для получения новых знаний о предмете, явлении или процессе. В свою очередь исследовательские модели можно разделить на две большие группы: предметные (экспериментальные, натурные) и теоретические. Все модели представляют собой либо реально существующие устройства двух основных типов, либо математическое описание законов и процессов, происходящих в этих устройствах. Модели первого типа имеют ту же природу, что моделируемый объект, однако воспроизводят его упрощено и, как правило, в измененном масштабе. Эти модели создаются на основе теории подобия, например, модели самолетов, которые исследуются в аэродинамических трубах, модели автомобилей и т.п. Модели второго типа - это аналоговые модели. Они основаны на совпадении математического описания различных явлений. Максимальной универсальностью в качестве аналоговых моделей обладают вычислительные машины непрерывного действия.

Теоретические модели формулируются на языке той или иной науки. В зависимости от характера этого языка можно говорить о математической модели, физической модели, экономической модели и т.д. Теоретические физические модели имитируют реальные объекты с помощью абстрактных, идеализированных представлений на физическом языке с помощью языка и средств математики.

Так как модель бывает натурной или теоретической, то и **моделирование** бывает двух типов: натурное моделирование выполняется на основе исследования **экспериментальных моделей**, в то время как **теоретическое моделирование** на основе теоретических моделей.

Как правило, натурное моделирование требует очень больших материальных и людских ресурсов и стоит очень дорого, именно поэтому основное внимание благодаря развитию компьютерной техники уделяется теоретическому моделированию. Однако заметим, умение правильно выбрать теоретическую модель находится на грани науки и искусства. Оно требует не только математических и физических знаний, но и вкуса и чувства меры. Только систематическая и глубокая работа позволяет освоить культуру физического моделирования. Поэтому задача моделирования, которая обычно решается физиками при помощи компьютеров, не может быть решена без использования математического моделирования. Таким образом, физическое моделирование неразрывно связано с математическим моделированием и физикам требуется в первую очередь глубокое знание законов математики и только во вторую очередь знания законов физики. Исследования последних 30-и лет показали, что моделирование оказало глубокое влияние на образ наших занятий физикой и на характер важных вопросов в физике.

В заключение этого раздела отметим, что следует различать **численное и компьютерное** моделирование в физике и математике. Численное моделирование подразумевает разработку численных методов для решения поставленной задачи с последующей программной реализацией численных методик в программном коде. Компьютерное моделирование имеет в виду использование готового компьютерного продукта (как правило, произведенного известными разработчиками программного обеспечения) для моделирования объекта.

### Этапы моделирования и точность моделирования

Выше говорилось, что моделирование бывает как предметным, так и теоретическим или выражаясь более современным языком – компьютерным. Весь процесс моделирования следует разделить на этапы. Как правило, сравнивают этапы компьютерного и натурального моделирования друг с другом и устанавливают между ними параллели [2]. С нашей точки зрения этого не стоит делать, а следует говорить вообще об этапах моделирования в целом, не разделяя моделирование на натурное и теоретическое. Таким образом, выделим основные этапы моделирования.

Отправным пунктом любого моделирования является разработка модели рассматриваемой физической системы. Затем следует этап разработки средства исследования модели. В случае натурального моделирования – это экспериментальная установка, а в случае теоретического моделирования – это разработка компьютерных средств. Следующим этапом моделирования является тестирование исследовательских средств. Опять же в случае предметного моделирования – это юстировка экспериментальной установки, а в случае теоретического исследования – тестирование программных средств. И последний этап моделирования – анализ полученных данных. Такой подход к физическому моделированию позволяет не разделять натурное и теоретическое исследование, а рассматривать их как единое целое, которое не позволяет исследователю – теоретику отрываться от действительности. С другой стороны вычислительный эксперимент служит мостом между лабораторными экспериментами и теоретическими расчетами. Например, мы можем получить по существу точные результаты, моделируя идеализированную модель, у которой нет никакого лабораторного аналога. Вместе с этим сравнение результатов моделирования с соответствующими теоретическими расчетами служит стимулом развития вычислительных методов. С другой стороны, можно проводить моделирование и не на реалистичной модели с тем, чтобы осуществить более прямое сравнение с лабораторными экспериментами.

Численное моделирование, как и лабораторные эксперименты, не заменяет размышление, а является инструментом, который можно использовать для постижения сложных явлений. Но цель всех наших исследований фундаментальных явлений состоит в поиске таких объяснений физических явлений, которые можно записать на обратной стороне конверта или которые можно представить в простых образах. Из сказанного следует, что компьютерное моделирование следует рассматривать как определенный эксперимент - численный эксперимент. Поэтому рассмотрим более подробно этапы численного моделирования.

На первом этапе для исследуемого образца или явления строится модель: сначала физическая, фиксирующая разделение всех определяющих рассматриваемое явление параметров на главные, которые учитываются, и второстепенные, которые на данном этапе исследования отбрасываются. Одновременно формулируются допущения или рамки применимости модели, в которых будут справедливы полученные на ее основе результаты.

На втором этапе создается математическая модель - физическая модель записывается в математических терминах; как правило, при исследовании нелинейных явлений математическая модель формируется в виде систем дифференциальных или интегро-дифференциальных уравнений вместе с определенными начальными и граничными условиями. Создание математической модели, вообще говоря, должно завершиться исследованиями корректности постановки математической задачи, существования и единственности решения и т.д.

Третий этап вычислительного эксперимента связан с выбором или разработкой метода расчета сформулированной математической задачи. Следует отметить, что одну и ту же систему уравнений и уравнение можно решать различными численными способами. Именно на этом этапе осуществляется выбор конкретного численного метода решения поставленной математической задачи.

После этого следует четвертый этап непосредственно программной реализации сформулированной задачи на компьютере, который в свою очередь можно разделить на несколько этапов:

- написание выбранного алгоритма на языке программирования высокого уровня
- отладка написанной программы
- тестирование написанной программы на тестовых примерах
- тестирование программы в реальном действии.

Далее следует наиболее важный (пятый) этап численного эксперимента - оценка достоверности полученных результатов путем сравнения полученных расчетных и экспериментальных данных или сравнение с известными теоретическими данными.

И завершает численный эксперимент шестой и наиболее интересный этап – это этап непосредственных вычислений с помощью созданного инструмента исследования физических процессов или устройств.

Заметим, что все этапы компьютерного моделирования связаны между собой и влияют друг на друга. При этом видоизменение какого-либо одного из этапов приводит к изменению другого или всей схемы моделирования в целом, заставляя иногда пересматривать не только математическую модель явления или устройства, но и его физическую модель.

Отдельный вопрос в моделировании связан с точностью модели. В экспериментальном моделировании точность модели в первую очередь связана с точностью измерений в измерительной установке, и, как правило, в любых экспериментальных исследованиях этому вопросу уделяется достаточно большое место. Это связано с тем, что каждый физик знает, что любые измерения производятся с определенной точностью, которая определяется набором измерительных приборов и условиями проведения эксперимента. Однако, тот же самый физик, который проводил только что экспериментальное исследование, при проведении теоретического моделирования вопрос о точности моделирования не ставит. Хотя на самом деле этот вопрос более важен в теоретическом моделировании чем в экспериментальном. Действительно, исходя из определения моделирования, мы можем сказать, что само моделирование является приближением к действительности и уже имеет некоторую неточность по своей природе. С другой стороны всегда следует помнить, что любые вычисления, которые выполняются исследователями, имеют определенную точность, зависящую от метода вычисления, технических средств, используемых для проведения вычислений, используемой для вычислений операционной системы, используемого для вычислений программного средства. Более того, даже если в теоретических исследованиях используются аналитические выражения для получения результата, то как только физик захочет получить некоторое число, то он столкнется с ограничениями, перечисленными выше. Таким образом, при теоретическом моделировании на этапах № 3 и № 4 исследователь должен обеспечить максимальную точность проведения вычислительного эксперимента.

## Заключение

В современном мире моделирование занимает лидирующее положение в методах исследования природы. При этом особое внимание стоит уделить теоретическому (вычислительному, компьютерному) моделированию явлений природы и технических устройств. Однако при этом не стоит отделять друг от друга теоретическое и натурное моделирование, а при проведении компьютерного моделирования не стоит забывать о его точности.

## Литература

1. [http://bse.chemport.ru/model\(v\\_nauke\).shtml](http://bse.chemport.ru/model(v_nauke).shtml)
2. А.Д. Гладун // Физическое образование в ВУЗах. 1996. Т. 2. № 3. С. 41 – 45
3. А.С. Кондратьев // Физическое образование в ВУЗах. 1996. Т. 2. № 3. С. 5 – 11.

## СКРЫТЫЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ИМПУЛЬС В ДИЭЛЕКТРИКАХ И МЕТАМАТЕРИАЛАХ

*В.И.Цой*

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

В последнее время для устранения парадоксов в описании импульса электромагнитных полей многие авторы предполагают существование скрытых импульсов – “hidden momentum”. В данной работе показано, что целесообразно различать скрытый импульс в источниках и скрытый импульс в среде. Показано, что нельзя ввести универсальную меру скрытого импульса в электромагнитных системах. Обсуждены особенности меры скрытого импульса в средах отрицательной рефракцией.



## Проблема описания импульса электромагнитного поля

Проблема описания импульса и момента импульса электромагнитного поля является одной из наиболее трудных и нескончаемо обсуждаемых проблем электродинамики [1-13]. Эта проблема относится в большей мере к общетеоретическим вопросам, но привлекает к себе и дополнительное внимание в связи с чрезвычайной важностью оптических сил в нанотехнологиях, например, в оптических пинцетах и ловушках.

Одним из часто упоминаемых в учебниках парадоксов классической электродинамики является требование теории признать в статическом поле с напряженностями  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  существование потока энергии с плотностью  $\mathbf{S}$ , выражаемой вектором Пойнтинга, и соответствующего этому потоку импульса [2-7]. Другая трудность состоит в том, что определение плотности импульса поля в веществе неоднозначно. В среде с электрической и магнитной проницаемостями  $\varepsilon$ ,  $\mu$  стоит выбор между плотностью импульса  $\mathbf{g}^A = \mathbf{S}/c^2$  в соответствии с симметричным тензором энергии-импульса Абрагама и плотностью импульса  $\mathbf{g}^M = \varepsilon\mu \mathbf{S}/c^2$  в соответствии с несимметричным тензором энергии-импульса Минковского [8-10,13]. Симметрия тензора энергии-импульса следует из закона сохранения момента импульса, и это говорит в пользу импульса Абрагама, однако тогда требуется дополнительно учитывать действие поля на диэлектрик с помощью силы Абрагама [1]. Дополнительных сил не нужно вводить, если использовать импульс Минковского, однако в этом случае нужно допустить, что моменты импульса отдельно для поля и для заполняемой им среды не сохраняются [9,10,13].

Непротиворечивую релятивистскую картину баланса импульсов в статических полях и их источниках удается получить с помощью понятия скрытого механического импульса в источниках поля [13-18]. Статическое поле само по себе не является замкнутой системой и неотделимо от своих источников – постоянных зарядов и постоянных токов. Однако статическое поле вместе с его источниками можно рассматривать как единую замкнутую систему, центр энергии которой должен быть неподвижным. Для этого нужно предполагать, что источники содержат в себе скрытый механический импульс  $\mathbf{G}_h$ , которым уравнивается импульс поля  $\mathbf{G}_f = -\mathbf{G}_h$  в системе с покоящимися источниками. Этим объясняется то, что импульс, запасенный в статическом поле, не проявляется явным образом. При выключении источника импульс поля преобразуется в регистрируемый механический импульс, что для квазистатических полей подтверждено экспериментально [5]. Скрытый импульс высвобождается при этом в виде уравнивающего механического импульса, чем удовлетворяется требование неподвижности центра энергии в статическом поле. Концепция скрытого импульса не общепринята, но вошла в некоторые учебники [4].

Хотя построены некоторые релятивистские модели возникновения скрытого импульса  $\mathbf{G}_h$  в веществе [4,13,16,17,18], его мерой в рамках электродинамики может быть только импульс  $\mathbf{G}_f = -\mathbf{G}_h$  самого поля. В случае статических полей обычно импульсом поля считают интеграл от плотности импульса, выраженной вектором Пойнтинга, либо электромагнитный импульс зарядов в поле векторного потенциала, либо электромагнитный импульс токов в поле скалярного потенциала [16]. При довольно общих условиях все эти величины совпадают и считаются эквивалентными. Однако это не всегда так и есть примеры, когда импульс поля существует даже при нулевом векторе Пойнтинга [19]. По-видимому, нельзя указать какую-либо универсальную меру скрытого импульса.

Относительно недавно сделана попытка отождествить между собой скрытый импульс электретов в статическом поле с разностью импульсов  $\mathbf{G}^M - \mathbf{G}^A$  по Минковскому и по Абрагаму [20]. Были найдены случаи, в которых это предположение оправдывается, но и случаи, когда оно не оправдалось. В связи с этим остается вопрос о скрытых импульсах в веществе, погруженном в электромагнитное поле.

В данной работе приведены примеры, которые показывают, что при описании распространения электромагнитной волны в диэлектрике полезно принять концепцию скрытого

импульса. В этом случае скрытый импульс запасается не в источнике, а в среде распространения волны, и меры скрытых импульсов в статических и волновых полях различны.

### Скрытый импульс и его меры в статическом поле

Обратимся сначала к простому классическому примеру скрещенных электрического и магнитного полей в плоском воздушном конденсаторе, помещенном в плоский соленоид, как на рисунке 1. Здесь  $\sigma$  - поверхностная плотность заряда пластин конденсатора,  $j$  - поверхностная плотность тока соленоида.

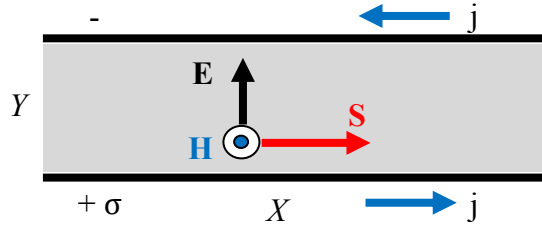


Рис.1 Взаимное расположение электрического и магнитного поля в плоском конденсаторе

В объеме конденсатора имеется отличный от нуля вектор Пойнтинга  $\mathbf{S}$  плотности потока энергии и соответствующий ему вектор плотности импульса поля  $\mathbf{g}$  :

$$\mathbf{S} = (c/4\pi)(\mathbf{E} \times \mathbf{H}), \quad (1)$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{S}/c^2 = (1/4\pi c)(\mathbf{E} \times \mathbf{H}). \quad (2)$$

Если толщина конденсатора равна  $X$ , а длина и ширина пластин  $Y, Z \gg X$ , то импульс поля в полости между пластинами равен

$$G_x^\sigma = (1/4\pi c)(E_y \times H_z)XYZ. \quad (3)$$

При квазистатическом выключении соленоида импульс поля исчезает и превращается в механический импульс конденсатора. Чтобы найти этот импульс, надо вычислить импульсы, передаваемые зарядам пластин конденсатора электрическим полем индукции. По закону Фарадея циркуляция индукционного поля  $\tilde{\mathbf{E}}$  вдоль зарядов в рассматриваемом случае определяется равенством

$$2\tilde{E}_x X = -(\partial/\partial ct)(H_z XY). \quad (4)$$

Действуя на заряды пластин, поле индукции придает им импульс

$$\tilde{G}_x^\sigma = (1/c)(2\sigma XZ)(H_z XY/2X) = (1/4\pi c)E_y H_z XYZ. \quad (5)$$

Видно, что в качестве импульса, приобретаемого пластинами конденсатора при выключении магнита, следует подразумевать импульс (3) поля в объеме конденсатора. Соответствующий уравновешивающий скрытый импульс выражается через вектор Пойнтинга

$$G_h = -G_x^\sigma = -(S_x/c^2)XYZ. \quad (6)$$

Этот скрытый импульс статического поля выделяется в виде механического импульса, приобретаемого обмоткой соленоида. Заметим, что тот же результат получится и в том случае, когда полость конденсатора заполнена диэлектриком. Поверхностные заряды поляризации диэлектрика при выключении магнитного поля также получают импульс, запасенный полем зарядов поляризации, но соответствующий скрытый импульс также выделяется в соленоиде.

Следует особо отметить, что не всегда мера скрытого импульса может быть выражена с помощью вектора Пойнтинга [19]. Рассмотрим круговой соленоид с радиусом  $R_M$  внутри концентрической цилиндрической поверхности, радиус которой равен  $R_C$  и которая равномерно заряжена с линейной плотностью заряда  $Q$  (рис. 2).

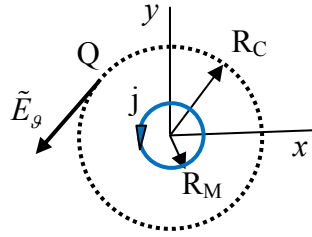


Рис.2 Круговой соленоид

Магнитное поле тока  $j$  соленоида направлено вдоль оси цилиндрической системы координат  $(r, \vartheta, z)$  и равно  $\mathbf{H} = H\mathbf{i}_z$ . Электрическое поле в объеме, окруженном заряженной поверхностью, отсутствует. При выключении соленоида изменение его магнитного потока от значения  $\pi R_M^2 H\mathbf{i}_z$  до нуля приводит к возникновению индуцированного электрического поля  $\tilde{\mathbf{E}}_g = -(1/2\pi R_C)(\partial/\partial ct)(\pi R_M^2 H)$  на заряженном цилиндре, и последний приобретает момент импульса [4]

$$\tilde{\mathbf{M}} = \int \mathbf{R}_C \times Q\mathbf{E}dt = (QR_M^2 H / 2c)\mathbf{i}_z . \quad (7)$$

Так как электрическое поле внутри соленоида в рассматриваемом случае отсутствует, электрическое и магнитное поля пространственно разделены и вектор Пойнтинга всюду равен нулю. Однако передаваемый зарядам момент импульса поля существует, и его можно выразить через векторный потенциал  $A_C \mathbf{i}_g = (HR_M^2 / 2R_C)\mathbf{i}_g$  на зарядах. Этот потенциал соответствует однородному магнитному полю  $H\mathbf{i}_z$  внутри соленоида и нулевому полю вне соленоида. Передаваемый зарядам цилиндрической поверхности момент импульса поля может быть рассчитан с помощью электромагнитного импульса заряженных частиц [1,16] в соответствии с формулой

$$\mathbf{M}_{[A]} = (1/c) \int_0^{2\pi} (\mathbf{R}_C \times \sigma \mathbf{A}) R_C d\vartheta = (QR_M^2 H / 2c)\mathbf{i}_z . \quad (8)$$

Видно, что возникновение механического момента импульса  $\tilde{\mathbf{M}}$  можно трактовать как преобразование полевого момента  $\mathbf{M}_{[A]}$ .

Таким образом, существуют случаи, когда скрытый импульс в системах со статическим полем можно выразить с помощью вектора Пойнтинга, и случаи, когда этого сделать нельзя. Следовательно, мера скрытого импульса для одной электродинамической системы в общем случае может оказаться непригодной для другой системы.

### Скрытый импульс в среде распространения волны Импульс Абрагама

Рассмотрим бегущую часть поля падающей о отраженной волн, которая полностью входит в среду и распространяется в ней (рисунок 3).

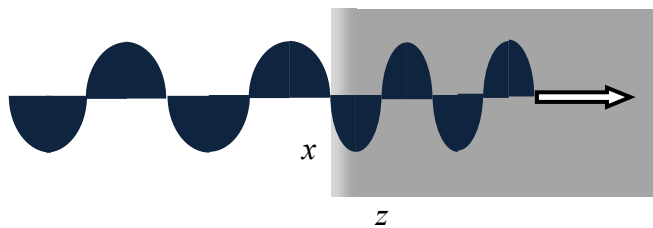


Рис.3 Бегущая волна

Согласно уравнениям Максвелла амплитуды электрического и магнитного поля прошедшей волны ( $t$ ) и падающей поляризованной по оси  $x$  волны ( $i$ ) связаны формулами Френеля

$$\mathbf{E}_t = E_t \mathbf{i}_x = \frac{2}{n+1} E_i \mathbf{i}_x, \quad \mathbf{H}_t = H_t \mathbf{i}_y = \frac{2n}{n+1} E_i \mathbf{i}_y, \quad (9)$$

где  $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$  - показатель преломления.

Плотность волнового потока энергии в прошедшей волне дается вектором Пойнтинга

$$\mathbf{S}_t = \frac{c}{4\pi} (\mathbf{E}_t \times \mathbf{H}_t) = \frac{c}{4\pi} E_t H_t \mathbf{i}_z = \left( \frac{n^2 E_t^2}{4\pi} \right) \left( \frac{c}{n} \mathbf{i}_z \right) = w_t \mathbf{v}_t, \quad (9)$$

где плотность энергии  $w_t$  в среде увеличена по сравнению с вакуумом, а скорость переноса энергии  $c/n$  уменьшена настолько, что поток энергии остается непрерывным.

Следовательно, плотность импульса Абрагама равна

$$\mathbf{g}^A = \mathbf{S}_t / c^2 = (w/cn) \mathbf{i}_z. \quad (10)$$

С фотонной точки зрения плотность энергии  $w = N\hbar\omega$  определяется концентрацией фотонов  $N$ , и импульс одного фотона в веществе по Абрагаму обратно пропорционален показателю преломления при переходе от одного вещества к другому:

$$p^A = (\hbar\omega/cn) = \hbar k_0 / n. \quad (11)$$

Этот результат согласуется с релятивистским требованием постоянства скорости центра энергии в замкнутой системе. Рассмотрим конечный цуг проникающей в образец волны в течение времени проникновения. Пусть  $M$  – масса образца,  $u$  – скорость образца, приобретенная в результате погружения цуга в образец,  $v$  – скорость волны в образце,  $W$  – энергия цуга. Приравнявая скорость центра энергии  $dX_c/dt$  в случае, когда цуг погрузился в образец, к скорости центра энергии в случае, когда цуг еще не дошел до покоящегося образца, получим, пренебрегая изменением массы  $M$ , соотношение

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{Mc^2 u + Wv}{Mc^2 + W} = \frac{Wc}{Mc^2 + W}. \quad (12)$$

Импульс волны в отсутствие вещества, в соответствии с электромагнитным тензором энергии-импульса, равен  $G_0 = W/c$ . Импульс образца, согласно соотношению (12), равен

$$G_m = Mu = \frac{W}{c} \left( 1 - \frac{v}{c} \right). \quad (13)$$

Следовательно, импульс волны в диэлектрике имеет значение

$$G_f = G_0 - G_m = \frac{W}{c} - Mu = \frac{G_0}{n} = G^A, \quad (14)$$

что соответствует соотношениям (10), (11) для импульса по Абрагаму. Эти соотношения совпадают с формулами, полученными в работах [8,13]. Таким образом, описание импульса поля импульсом Абрагама удовлетворяет условию сохранения скорости центра энергии.

### Импульс Минковского

Импульс фотона в квантовой теории определяется выражением  $p = \hbar k$ , которое для фотона в веществе отличается от импульса (11) по Абрагаму [9]. При преломлении на неподвижной границе с веществом тангенциальный импульс частицы непрерывен, то есть  $p_0 \sin \varphi = p \sin \psi$ . В соответствии с законом преломления  $\sin \varphi = n \sin \psi$  надо считать, что  $p = p_0 n = (\hbar\omega/c)n$  [13]. С этой точки зрения плотность импульса волны в веществе следует описывать плотностью импульса по Минковскому

$$\mathbf{g}^M = (1/4\pi c) (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) = \mathbf{g}^A \varepsilon\mu = \mathbf{g}^A n^2, \quad (15)$$

что соответствует импульсу фотона в веществе

$$p^M = p^A n^2 = (\hbar\omega/c)n = \hbar k_0 n = \hbar k. \quad (16)$$

Приходится считать, что в веществе возникает связанная с волной поляризации избыточная плотность импульса по сравнению с плотностью  $g^A$ . Это противоречит условию сохранения скорости центра энергии для системы волна-вещество и, кроме того, возникает вопрос о нарушении закона сохранения момента импульса. Ясно, что необходима компенсация этих отличий скрытым в среде импульсом неэлектромагнитной природы. Таким образом, волна в диэлектрике обладает импульсом, часть которого должна уравниваться скрытым импульсом с плотностью

$$\mathbf{g}_h = -[(1/4\pi c)(\mathbf{D} \times \mathbf{B}) - (1/4\pi c)(\mathbf{E} \times \mathbf{H})] = \mathbf{g}^A - \mathbf{g}^M. \quad (17)$$

Разность импульсов  $\mathbf{g}^M - \mathbf{g}^A = (\varepsilon\mu - 1)\mathbf{g}^A$  представляет собой не что иное, как импульс силы Абрагама – одной из электромагнитных сил в диэлектрической среде [1]. Поэтому можно сказать, что импульс силы Абрагама дает меру скрытого импульса в среде распространения волны. Признание существования скрытого импульса при использовании импульса по Минковскому снимает вопрос о сохранении момента импульса, а также о неизменности скорости центра энергии.

Заметим, что скрытый импульс в среде распространения волны (17) отличается от скрытого импульса в случае постоянного поля. Напомним, что скрытый импульс в случае статического поля сосредоточен в источнике. Лишь в том случае, если источники закреплены в полевой среде, скрытый импульс обнаруживается в среде. Напротив, волна оторвана от источника и скрытый импульс, уравнивающий часть импульса волны, может быть сосредоточен только в среде. В случае поглощения волны поглотитель приобретает импульс волны, а в среде распространения должен выделиться скрытый импульс.

### Электромагнитный импульс в средах с отрицательной рефракцией

Отдельно заметим, что для метаматериалов с отрицательной групповой скоростью волны вышеприведенные соотношения нуждаются в уточнении. Не все формулы электродинамики, содержащие показатель преломления, остаются справедливыми, если принять показатель преломления отрицательным (отрицательная рефракция) [21]. Из выражений (15), (17) видно, что формула для скрытого импульса

$$\mathbf{g}_h = \mathbf{g}^A - \mathbf{g}^M = \mathbf{g}^A(1 - \varepsilon\mu) = \mathbf{g}^A(1 - n^2) \quad (18)$$

содержит квадрат показателя преломления и кажется одинаково верной для сред с положительной и отрицательной рефракцией. Однако в формуле (18) неявно содержится условие, что плотности электрической и магнитной энергии в среде пропорциональны соответствующим проницаемостям  $\varepsilon, \mu$ . Это условие малости дисперсии нельзя обеспечить в среде с  $\varepsilon < 0$ ,  $\mu < 0$ , и проницаемости должны быть заменены на  $\tilde{\varepsilon} = \partial(\varepsilon\omega)/\partial\omega$ ,  $\tilde{\mu} = \partial(\mu\omega)/\partial\omega$  [1, 21].

Импульс фотона  $\hbar k = (\hbar\omega/c)n$  в среде с отрицательным показателем преломления становится «отрицательным». Точнее, поскольку при отрицательном преломлении единичный лучевой вектор  $\mathbf{i}_s$  и единичный вектор волновой нормали  $\mathbf{i}_k$  противоположны, импульс фотона равен

$$\hbar \mathbf{k} = (\hbar\omega/c)|n| \operatorname{sgn}(n) \mathbf{i}_s = -(\hbar\omega/c)|n| \mathbf{i}_s. \quad (19)$$

Таким образом, при отрицательной рефракции импульс фотона направлен противоположно направлению распространения переносимой им энергии [22]. Вектор плотности потока энергии фотонов с концентрацией  $N$  в среде с отрицательным показателем преломления  $n$  равен  $\mathbf{S} = N\hbar\omega(c/|n|)\mathbf{i}_s$ , и плотность импульса Абрагама  $\mathbf{g}^A = \mathbf{S}/c^2 = \mathbf{i}_s N\hbar\omega/(c|n|)$  направлена по потоку энергии. Поэтому плотность импульса, противоположного потоку энергии, можно представить в виде  $\mathbf{g} = -\tilde{n}^2 \mathbf{g}^A$ , и формула для плотности скрытого импульса при отрицательной рефракции отличается от формулы (18):



$$\mathbf{g}_h = \mathbf{g}^A - \mathbf{g} = \mathbf{g}^A(1 + \tilde{n}^2). \quad (20)$$

## Заключение

Так как статические электромагнитные поля неотделимы от своих источников, а электромагнитные волны в веществе вовлекают вещество в волновое движение, картина распределения сохраняющихся величин сложна и в некоторых случаях кажется противоречивой. Согласно формулам электродинамики в статических полях могут появляться потоки энергии и полевые импульсы, а импульс волны в веществе изменяется по сравнению с импульсом без вещества. В соответствии с релятивистским требованием инерциального покоя или равномерного прямолинейного движения центра энергии замкнутой системы, необходимо добавлять в уравнения баланса импульсов скрытые импульсы неэлектромагнитной природы, которые запасаются в источниках или в среде распространения и которыми уравниваются «избыточные» полевые импульсы. Скрытые импульсы должны высвобождаться в виде механических импульсов при выключении источников или при поглощении волны. При этом меры скрытого импульса для статических полей и волн различны.

## Литература

1. Д.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. -620 с.
2. И.Е. Тамм Основы теории электричества. М: Наука,1989. -504с.
3. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс Фейнмановские лекции по физике. Электричество. М: Мир, 1966. -343 с.
4. D.J. Griffiths Introduction to Electrodynamics, 3rd ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1999. -596p.
5. D.G. Lahoz and G.M. //Nature. 1980. Vol. 285. P.154-155.
6. Я.И. Френкель Электродинамика. - Л-М: ОНТИ,1934. 428с.
7. Л.И. Мандельштам Лекции по оптике, теории относительности и квантовой механике. М: Наука,1972. -440с.
8. Д.В. Скобельцын // УФН. 1973. Т. 110. С.253-292.
9. В.Л. Гинзбург // УФН. 1973. Т. 110. С.309-319.
10. В.Л. Гинзбург, В.А. Угаров // УФН. 1976. Т. 118. С.175-188.
11. В.С. Ильин Электродинамика свободных полей. Саратов: Изд. Саратовского университета, 1998. -376с.
12. М.В. Давидович // УФН. 2010. Т.180. С. 623-638.
13. D.J. Griffiths // Am. J. Phys. 2012. Vol. 80 (1). P.7-18.
14. W. Shockley, R.P. James // Phys. Rev. Lett. 1967. Vol. 18. P.876-879.
15. E.M. Pugh, G.E. Pugh //Am. J. Phys. 1966. Vol. 35. P.153-156.
16. W.H. Furry // Am. J. Phys. 1969. Vol. 37. P.621-636.
17. V. Hnizdo // Am. J. Phys. 1997. Vol. 65.P.55-65.
18. D. Babson, S.P. Reynolds, R. Bjoquist, et al. // Am. J. Phys. 2009. Vol. 77. P.826-833.
19. В.И. Цой // Физическое образование в вузах. 2014. Т. 20. №2. С.57-64.
20. <http://puhep1.princeton.edu/~mcdonald/examples/abraham.pdf>
21. В.Г. Веселаго // УФН. 2009. Т.179. С.689-694
22. И.М. Франк // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. Вып.7. С.482-485.

## METAPHORS IN SCIENTIFIC PUBLICATIONS

*Dina A. Alexeeva*

*N.G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov*

The present article focuses on the style of the scientific papers in English, because it can cause certain problems for the foreign students and junior scientists. Classical scientific papers in English are more “reader-friendly”, they may contain metaphorical examples like in “The Silicon Web: Physics for the Internet Age” by Michael G. Raymer (2009). This work has such metaphors as: “Electrons traveling in a P-doped Si crystal are analogous to people traveling down a ski lift” (p. 340), “Fish analogy for transistor actions” (pp. 343-345, p. 363) that are described minutely as the whole analogous situations. It is important for the scientists who are about to write their own works in English to be aware of such peculiarities of the style. The metaphors are also quite frequent in scientific terms of all the fields, both natural sciences and humanities, which means that the right interpretation of metaphorical nets of meanings is helpful for the deep understanding of the scientific publications.

## Introduction

In order to keep track of the latest events in the field of studies it is crucial to be able to read and write your own scientific papers in English, that has become “a new Latin” of the modern scientific world.

What usually surprises the Russian students when they first start working with the scientific papers in English is the style and the structure. There has been said a lot on the structure, so let us focus on the style.

Generally, classical scientific papers in English are more “reader-friendly”, then the Russian ones. We expect a momentous scientific paper to be extremely serious, maybe even grandiloquent, and not quite understandable for those who are not experts in the field, while in English it is common to use metaphorical examples to clarify the key points of the work.

## Methodology and data

“Metaphors We Live By” [1] by George Lakoff and Mark Johnson tells us about the usage of metaphors in both science and daily life. Adjusting the principles of analyses presented in this book, I have studied “The Silicon Web: Physics for the Internet Age” [2] by Michael G. Raymer (2009) and the examples of metaphors in terminology of different fields.

## Results

“The Silicon Web: Physics for the Internet Age” contains such metaphors as: “Electrons traveling in a P-doped Si crystal are analogous **to people traveling down a ski lift**” [2] (p. 340), “**Fish analogy** for transistor actions” [2] (pp. 343-345, p. 363). The last one is described minutely as the whole analogous situation. The diffusing electrons are viewed as the fish that can go from one lake to another, if those lakes have a connection.

The common knowledge tells us that salmon (one of the fish species) has an ability to travel up the waterfalls. So the effect of the internal battery is described as having a waterfall between the two lakes, when the upper lake is a region of higher potential energy. The fast energetic fish can go up the waterfall to the upper lake, the slow fish cannot do that, while any fish can “fall down” to the lower lake, because the waterfall is impediment only in upward direction. So there will be a lot of slow fish in the lower lake, few in the upper one and the amount of them will not be changing, because the rates of the fish going down the fall and able to go up are small and roughly equal. The principles of diode and transistor are viewed through the fish-flow analogy as well.

The metaphors not only illustrate the ideas of the text, they are quite frequent in scientific terms of all the fields, both natural sciences and humanities.

The terms can be the products of the metaphors (such as

- **back door** – ‘a feature or defect of a computer system that allows surreptitious unauthorized access to data’<sup>3</sup> from ‘the entrance at the back of the building’ [3],
- **account** – ‘a record or statement of financial expenditure and receipts relating to a particular period or purpose’<sup>3</sup> from ‘a report or description of an event or experience’ [3],
- **blot** – ‘a procedure in which proteins or nucleic acids separated on a gel are transferred directly to an immobilizing medium for identification’<sup>3</sup> from ‘a dark mark or stain made by ink, paint, dirt, etc.’ [3],
- **browser** – ‘a computer program with a graphical user interface for displaying HTML files, used to navigate the World Wide Web’<sup>3</sup> from ‘a person who looks casually through something’ [3].

They also can produce metaphorical meanings themselves:

- **industry** – ‘hard work’ [4] from ‘economic activity concerned with the processing of raw materials and manufacture of goods in factories’ [4],
- **purchase** – ‘to obtain by effort or sacrifice’ [3] from ‘to obtain by payment’ [3],

- **bankruptcy** – 'the state of being completely lacking in a particular good quality (the intellectual bankruptcy of the corporate media)' [3] from 'the state of being declared in law as unable to pay the debts' [3].

## Conclusion

The awareness not only of the appropriate usage of metaphors in the own works, but also of such huge metaphorical nets of meanings is helpful in understanding the possible allusions throughout the scientific publications.

## References

1. G. Lakoff and M. Johnson // The University of Chicago Press. 1980. P. 41-146.
2. M.G. Raymer The Silicon Web: Physics for the Internet Age. New York: Taylor and Francis, 340, 343-345, 363 (2009).
3. Oxford Dictionary of English. Oxford University Press, for ABBYY Lingvo x5 (2010).
4. New Oxford American Dictionary, 3<sup>rd</sup> addition. Oxford University Press Inc., for ABBYY Lingvo x5 (2010).

## MATH TERMINOLOGY: DATA FIELD ANALYSIS

*Olga A. Myltcina*

*N.G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov*

The paper presents the first experience describing the language of the part of mechanics of no deformable bodies. The version of compilation of English-English dictionary of the mathematical term has been suggested. These mathematical notions were taken from the authoritative issues written by the English-speaking authors.

## Introduction

For studying subject of mathematics profoundly it is necessary to know fundamental mathematical notions. Due to the fact that existing lexicographical sources of the language of mathematics are not really available and there is the necessity for a great number of scientists to write in English and to understand the literature on their specialization one has to analyze mathematical terminology in order to elucidate or specify the meaning of the terms. Often authors determine the notions in different ways, therefore we have to compare various points of view but this process is cumbersome and time-consuming. Further there are the fragments of empiric material which contain notion units concerning theoretical mechanics.

## Theoretical material

**Mechanics** – science that describes and develops the conditions of equilibrium or of the motion of the material bodies under the action of the forces. Mechanics can be divided in three large parts, according to the studied object: **mechanics of no deformable bodies**, **mechanics of the deformable bodies** and **fluid mechanics**.

**Mechanics of no deformable bodies** – mechanics of the rigid bodies. It may be divided in other three parts: statics, kinematics and dynamics.

**Theoretical mechanics** – mechanics which studies the simplest form of the motion of the material bodies, namely the mechanical motion.

**Statics** – part of the theoretical mechanics which studies the transformation of the systems of forces in other simpler systems and of the conditions of equilibrium of the bodies.

**Force**  $\vec{F}$  – action of a body about another body and it is a vector quantity. The vector quantity, the force, has four characteristic: magnitude, direction, sense and point of application.

**Moment of the force**  $\vec{F}$  **about a given point**  $O$  – vector quantity, equal to the vector product between the position vector of the point of application of the force with respect to the given point  $O$  and the force

$$\vec{F} : \vec{M}_o(\vec{F}) = \vec{r} \times \vec{F} .$$

**Moment of the force  $\vec{F}$  about an axis  $\xi$**  – projection of the vector-moment of the force  $\vec{F}$  about an any point  $O$  ( $O \in \xi$ ):

$$M_{\xi}(\vec{F}) = pr_{\xi} \overline{M}_o(\vec{F}).$$

**Couple** – system made of two parallel forces with the same magnitudes and opposite signs.

**Moment of the couple** – vector quantity, calculated as the moment of one force (of two) about a point from the other force.

**Kinematics** – part of the theoretical mechanics that deals with the motions of the bodies without considering their masses and the forces that acts about them.

**Inertial frame of reference** (also **inertial reference frame** or **inertial frame** or **Galilean reference frame** or **inertial space**) – frame of reference that describes time and space homogeneously, isotropically, and in a time-independent manner. All inertial frames are in a state of constant, rectilinear motion with respect to one another; an accelerometer moving with any of them would detect zero acceleration. In an inertial frame, Newton's first law is satisfied.

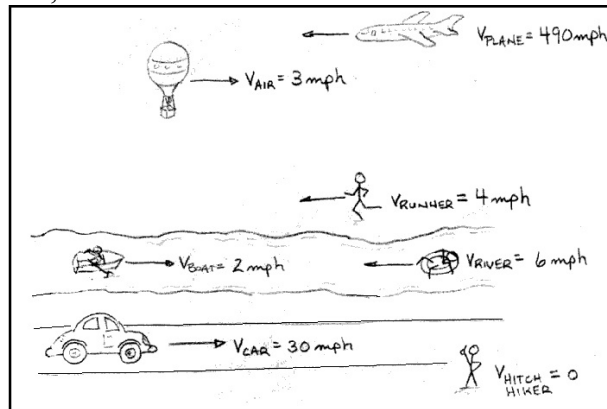


Fig. 1 Inertial frame of reference

**Absolute motion** – motion of the bodies is performed with respect to a fixed reference system (or that can be considered fixed system).

**Relative motion** – motion of the bodies is performed with respect to a moving reference system.

**Instantaneous velocity** (at a given instant) – first derivative with respect to time of the position vector:

$$\vec{v}(t) = \dot{\vec{r}}(t).$$

**Instantaneous acceleration** – first derivative, with respect to time, of the velocity of the particle or the second derivative, with respect to time, of the position vector of the particle:

$$\vec{a}(t) = \ddot{\vec{r}}(t).$$

**Dynamics** – part of the theoretical mechanics which deals with the study of the motion of the bodies considering the masses of them and the forces that act about them.

**Linear momentum** or **translational momentum** – vector quantity, equal to the product between the mass and the instantaneous velocity of the particle:

$$\vec{H} = m\vec{v}.$$

**Angular momentum** – vector quantity that represents the product of a body's rotational inertia and rotational velocity about a particular axis:

$$\vec{K}_o = \vec{r} \times m\vec{v}.$$

**Work** or **mechanical work** – equal to the scalar product between the force and elementary displacement of the point of application of the force in the  $dt$  interval of time:

$$dA = \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}.$$

If  $\vec{F} = \text{grad}U$  (exactly total differential) and  $\vec{F} \cdot d\vec{r} = dU$  then  $U$  – force function.

**Potential energy** of a force field – equal to the negative force function:

$$V = -U .$$

**Kinetic energy** of the particle – scalar quantity, equal to the semi product of the mass and its velocity square:

$$E = \frac{m\bar{v}^2}{2} .$$

**Mechanical energy** of the system – sum between the kinetic energy corresponding to that instant and the potential energy corresponding to that position of the system:

$$E_m = E + V .$$

These are notions in the field of notion «Equations». These notions are kinds of equations.

**Equilibrium equations** – equations with the system of forces equivalent to zero and, consequently, they have no effect about the body on which they are acting.

**Laws of motion** (equations of motion) – express the dependence of the position vector on time:  $\bar{r} = \bar{r}(t)$ . Equations of motion – in Cartesian coordinates or parametric equations of the motion in Cartesian coordinates  $x = x(t)$ ;  $y = y(t)$ ;  $z = z(t)$ , in cylindrical coordinates  $\rho = \rho(t)$ ;  $\theta = \theta(t)$ ;  $z = z(t)$ , in polar coordinates  $r = r(t)$ ;  $\theta = \theta(t)$ .

**Newton's first law** – the *law of inertia*: any free motion has a constant magnitude and direction.

**Newton's second law** – the vector sum of the forces  $\bar{F}$  on an body is equal to the mass  $m$  of that body multiplied by the acceleration vector  $\bar{a}$  of the body:

$$\bar{F} = m\bar{a} .$$

**Law of preservation of the mechanical energy** – in a conservative mechanical system (acted only by conservative forces) the mechanical energy is preserved.

## Conclusion

All terms are related to the part of theoretical mechanics – mechanics of no deformable bodies. The explanatory dictionary of terms is compiled. Here are two classes of terms: terms with definitions and equations with formulations. The definitions of values are supplied with formulas for calculation them. Some definitions are provided with supplementary explanations.

## References

1. Vasile Szolga Theoretical mechanics: lecture notes and sample problems. 2010. part I, II.
2. Percy F. Shith, William Raymond Longley Theoretical mechanics, 1910. -300 p.

## BORROWINGS IN THE LANGUAGE OF BIOPHOTONICS: VARIETY OF SOURCES

*S. V. Eremina, A. B. Pravdin  
N. G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov*

The paper presents analysis of the ways of forming the language of biophotonics with special attention to borrowings being the most productive way of enriching the terminology of the “young” science. Both typical and specific features of the process of forming the terminology have been considered. Variety of sources and specificity of the mechanism of “secondary” borrowing terminological units to the terminology of biophotonics has been discussed. The criteria of evaluation of acquisition of the borrowings by the language of biophotonics have been suggested.

## Introduction

Biophotonics or medical photonics is defined as the science that harnesses light and other forms of radiant energy to solve problems arising in medicine and biology. As well as the other new areas of science biophotonics provides the language material which is being formed at the moment. Having appeared first at the intersection of medicine and biology, it started having links with the other scientific



areas, such as physics, chemistry, optics, photobiology, etc [1 – 9]. These conceptual links influenced the language of the new science elucidating some tendencies in the word-formation process.

### Word-formation process

In forming the language of biophotonics all ways of enlarging the vocabulary are present: historic loaning, affixation, compound words, contracted forms, autonyms and borrowings. In this paper we will analyze the traditional ways of enlarging the vocabulary and try to regard them from the point of view of mechanisms and tendencies, taking place in the system, which will bring to the further development of the language of biophotonics.

*Affixation.* This means of enriching the terminology is still the most productive way in any scientific discipline. Nouns are mostly formed with the help of prefixes and suffixes of Greek and Latin origin:

ante- Лат. перед anterior

endo-Гр. внутри, endoscopy

гипо- Гр. недостаток, недо- hypocytosis

*Compound words.* Compounding was popular throughout the 20 th century. This is simply putting two words together to obtain a new word; sometimes the two words remain separate.

confocal optoacoustic transducer,

immunophodiagnosis,

bioluminescence imaging.

*Contracted forms.* Mostly letter abbreviations are used:

OCT (optical-coherence tomography) – a technique that is based on Doppler interferometry with a partially coherent light source.

SPECT (single-photon emission computed tomography) – a radiopharmaceutical imaging technique based on detection of the gamma emission produced by a radionuclide [radioisotope, such as gallium III].

CAMs (cell-adhesion molecules) – proteins located on the cell surface that allow their binding to other cells or to the extracellular matrix in the process called adhesion.

CCD (charge-coupled device) – a solid-state-array electronic device that serves as an imaging chip and is used in digital photographic and video cameras, digital microscopes, and fast spectrometers for medical use.

*Autonyms.* Since this subject specific area is quite new a lot of vocabulary units have the word “studies”, “theory”, “system”, “model”, or “transform” as a generic term. e.g. Bloch equation, Kopelman studies, Kubelka-Munk model, Mie theory, Rayleigh-Gans theory, Boccara studies, Raman spectroscopy, non-Newtonian flow.

*Borrowings.* New words are never totally new: word components are migrating from one language to the other, being borrowed once, or twice, or thrice: dynamic (Gr. stem) light (General English) scattering (Phys.), photoexcitation (Gr.stem+[General English]+Phys.).

### Sources of borrowing

There are three main sources of borrowings: Greek- Latin stems, modern English, modern French, German, (possibly, Chinese, Hindu, etc.), and English for specific purposes of the other scientific disciplines. Many Latin words were adopted into English during the 16th and 17th centuries. (6) They were mostly part of the written language and tended to be intellectual. The examples in biophotonics are: *chromofore, photon, diagnostics, medium.*

Examples of borrowings that could be met in biophotonics being loaned from General English are: *light, noise, dye.*

Modern European languages is no longer a prolific source of enlarging the terminology system of biophotonics, as it probably used to be in the previous century. The amount of examples is not numerous: technique, eigenvalue, torque.

The other ESPs (English for specific purposes), such as ESP of biology, medicine, physics, etc. to the language of biophotonics are the most significant and productive source of borrowing in developing the terminology system of biophotonics, for its field of research is a frontier area welcoming concepts, methods, instrumentation of several natural sciences, etc. Examples of borrowings from the other ESP are: *preclinical stage imaging, radiation transport, optical fiber, protein*.

Borrowings to the language of biophotonics have a specific character: in most cases they are “secondary”. Greek and Latin stems have been brought to the ESP of some natural science and then – to the language of biophotonics, e.g. *photodynamic therapy, quasi-elastic light scattering, biosensor technology, multifocal multiphoton microscopy, bacteria detection, genomics, dermatology, genetic screening, microirradiation*. Recently this the most prolific way of enlarging the language of biophotonics.

### Mechanism of borrowing

The process of borrowing of the terminological units from one science to the other one should be primarily considered as interaction of two systems, having being developed independently by the moment of the interaction. The term is borrowed from the donor system with its own lexico-semantic structure to the system of adopting terminology system. This process could be considered as a certain kind of borrowings. Specific features of the borrowed terms of such kind are their interdisciplinary character and the nature of secondary borrowings.

The process of terminologization means the transfer of the lexical unit of General English to the system of terms of some scientific area, that is, the process of becoming a word a term. This process means intersystem borrowings with an essential change of meaning of the word. Becoming a term the word acquires new features of meaning revealing conceptual links of the new (terminological) system. While further “migrating” into the other science the term would enter the system with the meaning acquired upon adoption by the previous system. It would then take the right place in the system according to the lexico-semantic information it has at the moment. If the accepting system has a lacuna at this very place, that is, the existing conceptual links have no terminological supply, the term would take the place according to its new terminological meaning.

The majority of “secondary” terms are met in the languages of new scientific disciplines of both natural and humanitarian cycles.

Greek and Latin → ESP e. g. *in vivo, in vitro, diagnostics, medium*

- General English → ESP I → ESP II → ESP III

- e. g. light – (GE) *the natural force that makes things visible*; → (Phys.) *the form of electromagnetic radiation to which a human eye is sensitive* → etc.

- e. g. aperture - (GE) *narrow opening*; → (Phys.) *an opening through which light enters a camera and which can be adjusted in size*; → (Tech.) *the effective diameter of a lens or mirror*; → (Opt.) *an opening, usually circular, that limits the quantity of light that can enter an optical instrument*; → etc.

### Analysis of meaning

Every branch of science develops its own terminology according to the subject and methodology of research. Since biophotonics is a “young” science emerged at the intersection of several scientific areas, it is but natural to infer influence of those sciences on biophotonics both conceptually and terminologically.

The language of biophotonics has a heterogeneous character. Being a naming system it reflects conceptual links and intersections with the other sciences by means of terms. The material product of the influence is a big amount of new terms. The problem is that those terms are not thoroughly developed by the specialists but just taken from the other scientific discipline on the principle of adjacency of the scientific area. So far the recent (nowadays) language of biophotonics is rather far from being a naming system, capable of describing all natural phenomena correctly. Strictly speaking, biophotonics can not be called a taxonomic science either.

Regardless the fact that a science is new or it is old the process of enriching its vocabulary undergoes approximately the same steps. A traditional list of the ways of enriching vocabulary looks as follows.

Secondary borrowings are the terms which have first been borrowed from ancient languages into ESP of Biology, Medicine, Physics, etc., and then, to the language of biophotonics. Upon being accepted to the new system of terms and new conceptual apparatus the term assimilates. This means acquisition of new features for describing links of new concepts of the science. In this case the meaning of the term changes. For example,

- *ablation – the erosive processes by which a glacier is **reduced**. (Geology)*
- *ablation - a treatment that aims to control or **correct** certain types of abnormally fast heart rhythm. (Med.)*
- *ablation – surgical **excision** or **amputation** of a body part or tissue. (Med.)*
- *ablation – **removal** of tissue or other materials; when photons traveling into tissue are absorbed, heat is generated. (biophotonics)*

Upon comparing the semantic components of the terms used in different scientific disciplines one can conclude that regardless the fact of severe change of the meaning, the main idea remains – the idea of removal of the part of material.

In some cases the meaning of the term does not change. This means that some places of conceptual apparatus of different sciences describe the same phenomena with the equal means. Terminologically, they use the same links to describe the same phenomena. For example,

*luminescence (Phys.) – the emission of light by a substance for any reason other than a rise in its temperature. [10]*

*luminescence (Biophot.) – light not generated by high temperatures alone. [10]*

*objective (Phys.) – the lens or system of lenses nearest to the object being examined through an optical instrument. [10]*

*objective (Biophot.) – the lens or mirror in a microscope, telescope, camera or other optical instrument that gathers the light coming from the object being observed and focuses the rays to produce a real image. [10]*

### Criteria of evaluation

Criteria of evaluation of acquisition of the borrowed terms to the terminology of biophotonics are connected with the properties of the terms. Terms are the system units, having a scientific definition, monosemantic within one terminology system, synonym free and emotionally neutral. So, what is actually evaluated is the “quality” of the newly-formed term regardless the way of forming used. Thus, the criteria of adoption of the borrowed terms in the new terminology system should take into account functioning of the term in the new system, which means – satisfying the criteria of being the term. Since the term is a system unit it can not be analyzed without the system it functions in.

The criteria of evaluation are based on synchronous analysis of the three systems: morphological, functional, semantic.

- Morphological level (full adoption, though with exclusions, e.g. *exempli gratia* which has English analog – for example; i.e. (*id est*) - *that is*)
- Lexico-semantic level we can judge of this only comparing the semantic components of the initial and the borrowed terms
- Functional level connected with the model providing functional ability of the term to form a system unit, that is, if some system is developed enough and all system units function in a proper way, a new unit can be developed in case of the system lacuna. Only after that the new unit can acquire morphological features to be adopted in the system.

### Conclusions

- Borrowings in the terminology of biophotonics is both a specific and typical phenomenon as the scientific area is rather new and its links are rather intriguing. The mechanism of “secondary”

borrowing as the most productive way of enriching the terminology system of biophotonics has been described in the paper. It has been shown that this is the most tendencious means, and the ESP of different scientific areas is the most prolific source of borrowing.

- Since terms can not be analyzed beyond the system, the criteria of evaluation of acquisition of the borrowed terms in the terminology of biophotonics should also embrace the whole system. They are based on the synchronous analysis of the three systems: morphological, functional, semantic.

#### References

1. С.В. Еремина, Г.И. Железовская Упорядочение языка современной дидактики (Методологический аспект). Саратов: изд-во «Лицей». 1998. – 122с.
2. С.В. Еремина, А.Б. Правдин Англо-русский словарь-справочник терминов биофотоники: Учеб. пособие. Саратов: «Новый ветер», 2008. – 80 с.
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, A.B. Pravdin Terminology Processing: Conceptual Approach. Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013: материалы 17 –й Международной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике/ под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина – Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2013. -202 с.: ил.
6. Longman Dictionary of Contemporary English. Third edition with new words supplement. Pearson Education Limited. Edinburgh Gate. Harlow. England. 2000.
7. Macmillan English Dictionary for Advanced Learners. International students edition. London. UK, 2005
8. Minidictionary of Physics. Oxford University Press. Oxford. UK, 1996
9. Juan C. Sager A practical course in terminology processing. John Benjamins Publishing Company, Amsterdam/Philadelphia, 1990. - 254p.
10. V.V. Tuchin Dictionary of biomedical optics and biophotonics. SPIE Press, Bellingham, WA, 2012. -594 p.

## TERMINOLOGICAL DISCREPANCY IN THE AREA OF THE LINEAR THEORY OF VISCOELASTICITY

*Nadezhda V. Sergeeva*

*N.G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov*

The paper presents terminological discrepancy using examples of terminological units of mechanics taken from Russian and English scientific literature. The analysis of meaning of the couple of terms brought us to the problem of describing the terminology of mechanics and compiling dictionaries for specialists working in the field of mechanics.

### Introduction

My scientific research deals with the propagation of harmonic waves in viscoelastic bodies. Terminological discrepancy in this area will be presented in the paper. English term viscoelastic and Russian term viskoelasticheskii are determined differently. English term viscoelastic includes models of viscoelastic medium are described both differential relations and integral relations. Whereas in Russian literature these models are called differently.

### Theoretical material

At first the models for description of the viscoelastic material are described.

The linear theory of viscoelasticity is natural generalization of the classical areas of the mechanics - the theory of elasticity on the one hand and the hydromechanics of the viscous fluid on the other hand. Combining the properties of elasticity and viscosity in different combinations we can construct various hypothetic models of medium.

Spring and dashpot elements as shown in Figure 1, 2 are used to represent elastic and viscous behavior, respectively, within the framework of the linear theory of viscoelasticity.

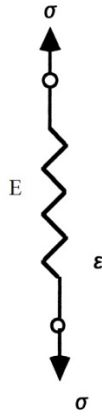


Fig. 1 Spring element

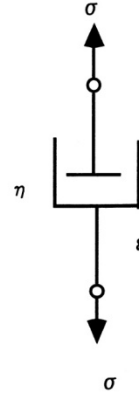


Fig. 2 Dashpot element

The constitutive equations between stress  $\sigma$  and strain  $\varepsilon$  of the spring and dashpot are, respectively, as follows:

$$\begin{aligned}\sigma &= E\varepsilon, \\ \sigma &= \eta \frac{d\varepsilon}{dt},\end{aligned}$$

where  $\eta$  is viscous constant,  $E$  is Young's modulus,  $t$  is time.

Stress of spring elements is linearly related with strain. Stress of dashpot elements is related with strain rate, and the constitutive relation is time-dependent.

Linear viscoelastic deformation is represented by the constitutive equations combining spring and dashpot elements. For example, the constitutive equation of series model of spring and dashpot shown in Figure 3 is as follows:

$$\sigma + \frac{\eta}{E} \frac{d\sigma}{dt} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (1)$$

This model is called the Maxwell model. The constitutive equation of the parallel model of spring and dashpot elements shown in Figure 4 is as follows:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (2)$$

This model is called the Voigt or Kelvin model.

There are many variations of constitutive equations giving linear viscoelastic deformation by using different numbers of spring and dashpot elements. Their constitutive equations are generally represented by the following ordinary differential equation

$$p_0\sigma + p_1 \frac{d\sigma}{dt} + p_2 \frac{d^2\sigma}{dt^2} + \dots + p_n \frac{d^n\sigma}{dt^n} = q_0\varepsilon + q_1 \frac{d\varepsilon}{dt} + q_2 \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} + \dots + q_n \frac{d^n\varepsilon}{dt^n}. \quad (3)$$

The coefficients  $p_i$  and  $q_i$  in formula (3) give the characteristic properties of linear viscoelastic deformation and take different values according to the number of spring and dashpot elements of the viscoelastic mechanical model.

Along with the differential form of the relationship between stress and strain the integral form is often used. The constitutive equation of this type were introduced by Boltzmann and Volterra. They are based on the so-called principle of heredity which is determined as follows

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{E} \left[ \sigma(t) + \int_{-\infty}^t K(t-\tau)\sigma(\tau)d\tau \right], \quad (4)$$

$$\sigma(t) = E \left[ \varepsilon(t) + \int_{-\infty}^t \Gamma(t-\tau)\varepsilon(\tau)d\tau \right], \quad (5)$$

where  $K(t-\tau)$  is the creep kernel,  $\Gamma(t-\tau)$  is the relaxation kernel.

The total strain of the body in (4) at the moment  $t$  is determined by the value of stress at the same moment of time and all history of stress exposure at time from  $-\infty$  to  $t$ .

The hereditary kernels  $K(t-\tau)$ ,  $\Gamma(t-\tau)$  characterize the degree of "forgetting" by the moment of time  $t$  about those exposures which have been made at the moment of time  $\tau$ .

In Russian literature the material described by the formulas (4) or (5) are called hereditary-elastic.

## Results

In the English literature the material described by the differential form (1), (2), (3) and the integral form (4), (5) are called viscoelastic (Fig. 5). Whereas in the Russian literature the material described by



the differential form (1), (2), (3) are called viscoelastic, and the material described by the integral form (4), (5) are called hereditary-elastic (Fig. 6).



Fig. 3 Maxwell model

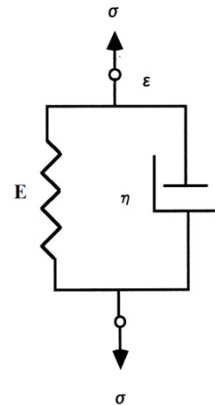


Fig. 4 Voigt (Kelvin) model

Thus the English term viscoelastic corresponds to two Russian terms viscoelastic and hereditary-elastic.

Since the term hereditary-elastic is lacking in the English literature, this makes it difficult the search and work with the literature on the wanted area.

To eliminate the discrepancy it is necessary to pay more attention to the work with terminology: to read the English scientific papers, to participate in the International conferences, to contact with English-speaking colleagues carried out research at similar areas and to compile mechanical terminology dictionaries.

English

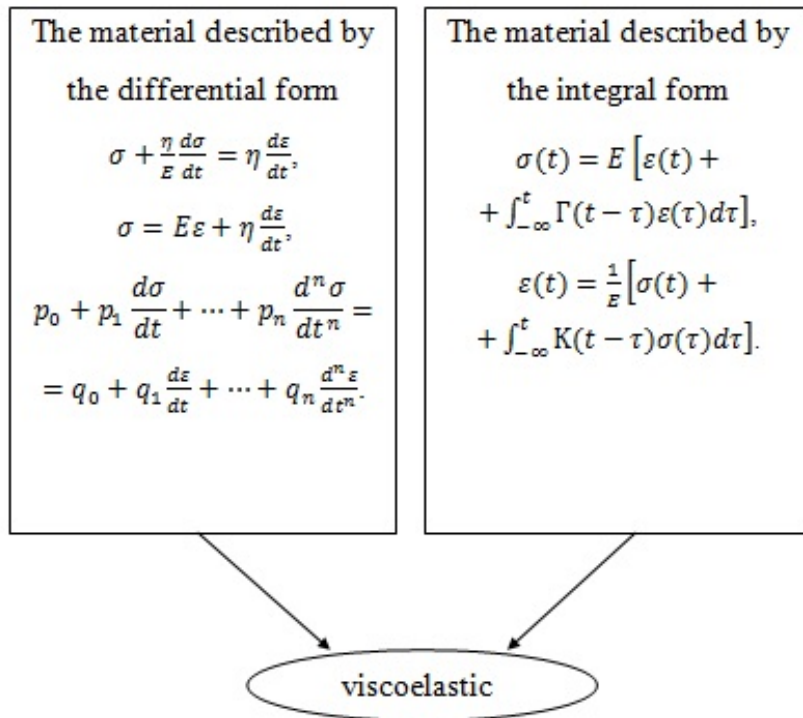


Fig. 5 The definition English term viscoelastic

Russian

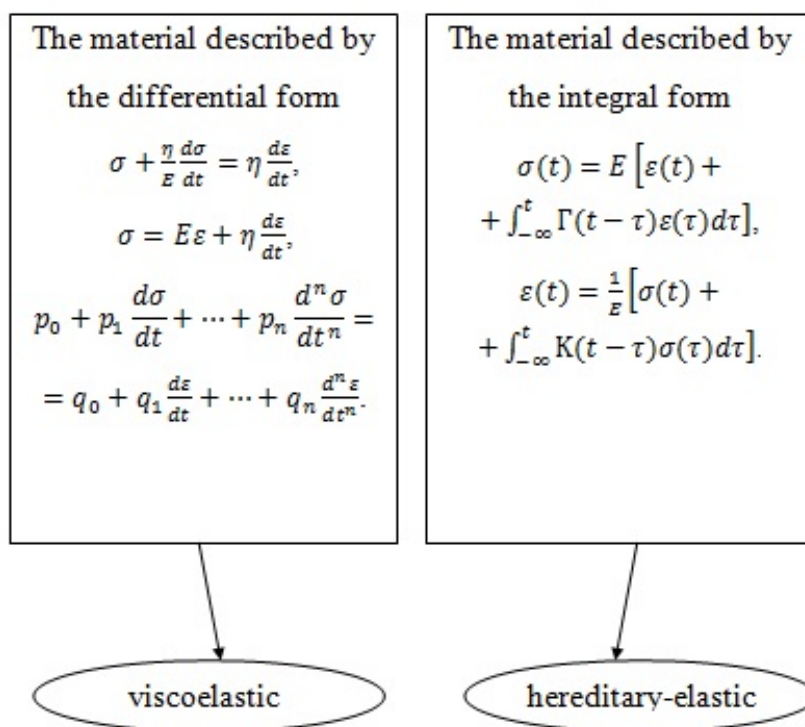


Fig. 6 The definitions Russian terms viscoelastic and hereditary-elastic

### Conclusion

The technical dictionaries which set up a correspondence between the often used at technical sciences terms are existed. But these dictionaries is not enough for a deeper study of the particular specialities of mechanics. It is necessary to compile the more detailed dictionaries for specialists working in the field of mechanics for greater understanding between scientists.

### References

1. A.C. Pipkin Lectures on viscoelastic theory: Springer-Verlag New York Inc, 1986. -190 p.
2. Handbook of materials behavior models (Edited by Jean Lemaitre): Academic Press. -1200 p.
3. Ю.Н. Работнов Элементы механики твердых тел. М.: Наука, 1977. -384с.