

The background of the cover is a microscopic image of biological tissue, likely a cross-section of a bone or a similar mineralized structure. The image shows a complex, porous network of fibers and cells. The colors are predominantly dark brown and black, with vibrant iridescent streaks of blue, green, and red scattered throughout, suggesting the presence of structural color or specific mineral components.

*Проблемы
Оптической
Физики и
Биофотоники*

**Optical physics and
biophotonics**

2010

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ

Материалы 14-ой Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофизике

5 - 8 октября 2010 года

Саратов

ИЗДАТЕЛЬСТВО

«Новый ветер»

2010

УДК 535(068)

ББК 22.343.43

Проблемы оптической физики и биофотоники: Материалы 14 – ой Междунар. Молодежной научн. Школы по оптике, лазерной физике и биофотонике. – Саратов: Изд-во «Новый ветер», П78 2010. – 312 с.: ил

В сборник вошли конспекты лекций и краткие доклады участников 14 – ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, организованной и проведенной в Саратове в октябре 2010 года.

Для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов физических факультетов университетов, специализирующихся в области оптики, лазерной физики, оптических технологий в биофизике и медицине, спектроскопии и оптоэлектроники.

Под редакцией: профессора, доктора ф. – м. н. В.В. Тучина,

доцента, кандидата ф. – м.н. Г.В. Симоненко

*Международная молодежная научная школа проведена при финансовой поддержке
РФФИ (грант 10-02-06824-моб-г)*

УДК 535(068)

ББК 22.343.43

Работа выполнена в авторской редакции
Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ

Материалы 14 – ой Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофотоники

Отв. за выпуск Г.В. Симоненко

Технический редактор Перепелицина О.А. Корректор Лакодина Н.А.
Оригинал – макет подготовила Е.С. Кириллова

Подписано в печать 1.12.2010. Формат 60×84 ½. Бумага офсетная
Гарнитура Times New Roman Суг. Печать офсетная. Усл. Печ. Л. 69,24 (69)

Тираж 100. Заказ № 019

Издательство «Новый ветер»

Отпечатано в типографии ООО «Новый ветер»

ISBN 978 – 5 – 98116 – 125 – 4

© Саратовский государственный университет, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММНЫЕ КОМИТЕТЫ XIII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ОПТИКЕ, ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ И БИОФОТНИКЕ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СТУДЕНТОВ	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ОПТИЧЕСКАЯ БИОФИЗИКА И БИОФОТНИКА	14
Оптическое просветление кожи 40% раствором глюкозы <i>Д.К. Тучина, О.В. Хоменко, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин</i>	14
Сравнительное исследование параметров элементов текстур, сформированных излучением YAG:ER И YLF:ER лазеров на поверхности твёрдых тканей зуба человека <i>А.В. Беликов, А.В. Скрипник, К.В. Шатилова</i>	20
Разрешающая способность оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов крови человека, усиленной ультразвуком <i>В. А. Дубровский, А. А. Долмашкин</i>	27
Изучение характеристик иммунных эритроцитарных комплексов надосадочной жидкости проточным методом <i>Ю.А. Ганилова, В.А. Дубровский</i>	33
Разрешающая способность проточного метода регистрации агглютинации эритроцитов человека <i>in vitro</i> при использовании корреляционного анализа микрофотографий <i>Ю.А. Ганилова, В.А. Дубровский</i>	39
Оценка коэффициента диффузии глюкозы в тканях глаза <i>Е.А. Зубкина, А.М. Пархейчук, О.В. Хоменко, Е.А. Прокофьева, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин</i>	45
Оптическое просветление мышечной ткани 40% раствором глюкозы <i>М. Козинцева, Е. Богомолова, Е. Косоручкина, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин</i>	50
Исследование состояния стекловидного тела глаза человека методом трансрезонансной КВЧ диагностики <i>С.И. Бударина, В.Ф. Киричук, В.В. Бакуткин, В.Ф. Спириин, О.В. Фадеев</i>	56
Исследование влияния препарата «Пантолен» на оптические характеристики склеры глаза (экспериментальное исследование) <i>В.В. Бакуткин, В.И. Кочубей, В.В. Петров, И.В. Бакуткин, Т.Л. Травина, М.В. Трофимова</i>	58
Клинико-экспериментальное исследование влияния динамической электростимуляции на гидродинамику глаза <i>В.В. Бакуткин, В.Ф. Киричук, В.Ф. Спириин, О.В. Фадеев, И.В. Бакуткин</i>	63
Визуализация дегенеративных изменений межпозвоночных дисков <i>В.Ф. Спириин, О.В. Фадеев, В.В. Бакуткин, Н.Е. Комлева, В.О. Скворцов</i>	67
Многофункциональный офтальмологический лечебно-диагностический комплекс <i>В.В. Бакуткин, В.Ф. Спириин, О.В. Фадеев, И.В. Бакуткин</i>	70
Лазерные технологии создания биосовместимых материалов и внутрикостных имплантатов <i>В.А. Папшев, В.Н. Лясников, Е.Л. Сурменко</i>	73
Лазерная микроперфорация кожи <i>in vivo</i> как метод повышения эффективности проникновения наночастиц <i>Э.А. Генина, Л.Е. Долотов, Е.А. Зубкина, А.Н. Башкатов, В.В. Тучин, Г.Н. Маслякова, И.В. Ярославский, Г.Б. Альтишулер</i>	84
Методика оценки температуры в глубине биоткани при лазерной гипертермии на основе тепловизионных измерений <i>Т.Л. Травина</i>	91
Регистрация неравномерности фотоиндуцированного липолиза жировых клеток методом цифровой микрофотографии <i>В.А. Дубровский, И.Ю. Янина, В.В. Тучин</i>	96
Разработка цифровых методов анемометрии по изображениям частиц <i>Т.Г. Орлова, М.А. Курочкин, И.В. Федосов, В.В. Тучин</i>	106
Фотодинамический липолиз с использованием индоцианина зеленого <i>А.М. Козина, И.Ю. Янина, Ю.И. Свенская, Э.А. Генина, С.А. Портнов, А.Н. Башкатов, Д.А. Горин, В.В. Тучин</i>	113
Монте-Карло моделирование распространения света для дозиметрии оптического излучения при лазерной терапии синуситов верхнечелюстных и лобных пазух <i>Р.А. Разделкин, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин</i>	118
Лабораторная работа «Фотодинамическая терапия жировой ткани» <i>И.Ю. Янина, Г.В. Симоненко, В.В. Тучин, Б. А. Медведев</i>	122
ВОЛНОВАЯ ОПТИКА	130
Интерферометрия на основе цифровой записи и фурье-преобразования спекл-модулированных дифракционных полей для определения микросмещений <i>Л.А. Максимова, Н.Ю. Мысына, О.А. Перепелицына, В.П. Рябухо</i>	130

Цифровая спекл-фотография для определения неоднородных микросмещений <i>Л.А. Максимова, Н.Ю. Мысина, О.А. Перепелицына, В.П. Рябухо</i>	138
Динамика распространения электромагнитных волн в двумерной брэгговской решетке <i>А.В. Садовников, А.Г. Рожнев</i>	143
Исследование дисперсии линейных и нелинейных коэффициентов преломления халькогенидных стекол <i>Ю. С. Чайкина, Е. А. Романова, В. И. Кочубей</i>	149
Почему показатель преломления не может быть отрицательным <i>М.В. Давидович</i>	154
ЛАЗЕРНАЯ И КВАНТОВАЯ ФИЗИКА	165
Моделирование динамики двухчастотного VCSEL лазера с внешним резонатором <i>Л. Кочкуров, А. Конюхов</i>	165
Усиление направляемых мод планарного активного волновода с фотонной запрещенной зоной <i>А. Пластун, А. Конюхов</i>	168
Оптические спектры отражения одномерных фотонных кристаллов на основе пористого кремния <i>Н.Ю. Вельк, В.Ф. Названов</i>	171
Распространение оптических импульсов среднего инфракрасного диапазона в диэлектрических волноводах <i>В.А. Разуков, Е.А. Романова, А.И. Конюхов</i>	182
Излучение атома водорода под действием импульса титан-сапфирового лазера <i>В.Л. Дербов, Н.И. Тепер</i>	188
Ионный фотоэффект в оптическом диапазоне <i>А.Г. Роках</i>	196
СПЕКТРОСКОПИЯ	212
Моделирование спектров SVL- флуоресценции <i>М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, В.И. Березин</i>	212
Решение обратной электронно-колебательной задачи по спектрам SVL- флуоресценции <i>М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, В.И. Березин</i>	218
Программа для расчета электронно-колебательных спектров поглощения и флуоресценции с учетом зависимости интенсивностей от температуры <i>М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, В.И. Березин</i>	224
Решение обратной электронно-колебательной задачи методами численного моделирования <i>М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, В.И. Березин</i>	232
Компьютерное моделирование электронно-колебательных спектров многоатомных молекул <i>В.И. Березин, К.В. Березин, М.К. Березин</i>	240
Ангармонический анализ колебательных состояний бициклобутана <i>К.В. Березин, В.В. Нечаев, М.К. Березин, О.Д. Зиганишина</i>	254
Аналитические возмущения колебательных состояний многоатомных молекул <i>С. П. Гавва</i>	261
Моделирование структуры и спектров продуктов гидролиза зарина <i>М.А. Эрман, П.М. Элькин, С.И. Татаринов, А.С. Кладиева</i>	267
Учет ангармонизма в модельных расчетах колебательных состояний многоатомных молекул <i>Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, А.П. Смирнов, О.В. Колесникова</i>	272
Структурно-динамические модели и колебательные спектры придинкарбокисильных кислот <i>Е.А. Эрман, П.М. Элькин, Д.М. Нуралиева, О.Н. Гречухина, И.И. Гордеев</i>	277
Структурно-динамические модели табуна <i>М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович, А.С. Кладиева</i>	282
Моделирование структуры и спектров циклозарина <i>П.М. Элькин, Т.А. Шальнова, Е.Ю. Степанович, И.И. Гордеев</i>	286
Колебательные спектры конформеров монохлоробензойной кислоты <i>М. Д. Элькин, М.А. Эрман, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н. Гречухина</i>	290
Моделирование структуры и спектров гидроксизамещенных нафтахинона <i>М. Д. Элькин, Д.М. Нуралиева, Т.А. Шальнова, Е.А. Джалмухамбетова</i>	295
Моделирование структуры и спектров продуктов гидролиза зомана <i>Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, С.И. Татаринов</i>	299
АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК КАК СРЕДСТВО НАУЧНОГО ОБЩЕНИЯ	304
Development of Language Proficiency for Specific Teaching Needs (online resources) <i>Yu.A. Martynova</i>	304
ESP: Decoding the Message <i>Svetlana V. Eremina, Alexander B. Pravdin</i>	308

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

Conference Chair

Valery V. Tuchin, Saratov State University

Conference Secretary

Elina A. Genina, Saratov State University

General Program Committee

Vadim S. Anishchenko, Saratov State University

Lev M. Babkov, Saratov State University

Valentin I. Berezin, Saratov State University

Michael V. Davidovich, Saratov State University

Vladimir L. Derbov, Saratov State University

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

Vyacheslav I. Kochubey, Saratov State University

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

Boris A. Medvedev, Saratov State University

Leonid A. Melnikov, Saratov Technical State University

Juergen Popp, Institute of Photonic Technology, Jena, Germany

Alexander B. Pravdin, Saratov State University

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

Alexander M. Sergeev, Institute of Applied Physics RAS

Sergey N. Shtykov, Saratov State University

Andreas Thoss, John Wiley & Sons

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

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

General Organizing Committee

Chair

Vladimir L. Derbov, Saratov State University

Members

Garif G. Akchurin, Saratov State University

Georgy G. Akchurin, Saratov State University

Alexey N. Bashkatov, Saratov State University

Kirill V. Berezin, Saratov State University

Elina A. Genina, Saratov State University

Alexander L. Kalyanov, Saratov State University

Boris N. Khlebtsov, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms RAS

Andrey I. Konyukhov, Saratov State University

Nina A. Lakodina, Saratov State University

Vladislav V. Lychagov, Saratov State University

Vladimir S. Malyaev, Saratov State University

Olga A. Perepelitsina, Saratov State University

Maria Sherman, Saratov State University

Georgy V. Simonenko, Saratov State University

Alexander A. Skaptsov, Saratov State University

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

Maria V. Storozhenko, Saratov State University

Maxim A. Vilensky, Saratov State University

Internet group

Co-chairs

Dmitry A. Agafonov, Saratov State University

Ivan V. Fedosov, Saratov State University

Members

Georgy V. Simonenko, Saratov State University

Mikhail M. Stolnitz, Saratov State University

Alexey V. Shabunin, Saratov State University

Andrey V. Slepnev, Saratov State University

Workshop on Optical Technologies in Biophysics & Medicine XII

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

Secretary **Elina A. Genina**, Saratov State University (Russia)

International Program Committee **Victor N. Bagratashvili**, Institute of Laser and Information Technologies RAN (Russia), **Britton Chance**, University of Pennsylvania (USA), **Wei Chen**, University of Central Oklahoma (USA), **Kishan Dholakia**, University of St. Andrews (UK); **Paul M.W. French**, Imperial College of Science, Technology and Medicine (UK), **James G. Fujimoto**, MIT (USA), **Christoph K. Hitzenberger**, University of Vienna (Austria), **Steven L. Jacques**, Oregon Medical Laser Ctr. (USA), **Sean J. Kirkpatrick**, Oregon Health Sciences University (USA), **Juergen Lademann**, Humboldt University (Germany), **Martin Leahy**, Univ. of Limerick (Ireland); **Qingming Luo**, Huazhong University of Science and Technology (China), **Igor V. Meglinsky**, Cranfield University (UK), Saratov State University (Russia), **Risto Myllylä**, University of Oulu (Finland), **Theodore G. Papazoglou**, FORTH-IESL (Greece), **Juergen Popp**, Institute of Photonic Technology, Jena (Germany); **Alexander V. Priezzhev**, Moscow State University (Russia), **Lihong Wang**, Texas A&M University (USA), **Ruikang K. Wang**, Oregon Health Sciences University (USA), **Dmitry A. Zimnyakov**, Saratov State University (Russia)

Joint Workshop on Laser Physics and Photonics XII / Coherent Optics of Ordered and Random Media XI

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

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

International Program Committee **Vladimir L. Derbov (Chair)**, Saratov State University (Russia), **Alexander P. Kuznetsov**, Saratov Division of Institute of Radio-Engineering of RAS (Russia), **Leonid A. Melnikov**, Saratov State University (Russia), **Marian Marciniak**, National Institute of Telecommunications (Poland), **Alexander P. Nizovtsev**, Institute of Physics of NASB (Belarus), **William A. Beck**, MicroConnex Corporation (USA), **Aleksey M. Zheltikov**, Lomonosov Moscow State University (Russia), **Vladimir P. Ryabukho**, Saratov State University, IPM&C RAS (Russia), **Alexander V. Gorokhov**, Samara State University (Russia), **Yuri V. Popov**, Lomonosov Moscow State University (Russia), **Bogos B. Joulakian**, University of Metz (France), **Sergue I. Vinitsky** (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia)

Workshop on Spectroscopy and Molecular Modeling XI

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

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

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

Workshop on Modern Optics IX

Popular lectures for schoolchildren and students

Workshop Chair: **Vladimir P. Ryabukho**, Saratov State University, Russia Institute of Precise Mechanics and Control RAS (Russia)

Secretary: **Ol'ga A. Perepelitsina**, **Vladislav V. Lychagov**, Saratov State University (Russia)

International Program Committee **Vladimir P. Ryabukho**, Saratov State University, **Valery V. Tuchin**, Saratov State University (Russia), **Vladimir L. Derbov**, Saratov State University (Russia), **Leonid A. Melnikov**, Saratov State Technical University (Russia), **Alexander B. Pravdin**, Saratov State University (Russia) **Boris A. Medvedev**, Saratov State University (Russia), **Lyudmila V. Pravdina**, Saratov Physics and Technical Lyceum. **Alexander V. Priezzhev**, Moscow State University (Russia), **Vladimir N. Shevtsov**, Saratov State University (Russia), **Mikhail A. Starshov**, Saratov State University (Russia), **Boris B. Gorbatenko**, Saratov State Technical University (Russia)

Workshop English as a Communicative Tool in the Scientific Community IX

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

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

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

Program Committee: **Vladimir L. Derbov**, Saratov State University (Russia), **Igor V. Meglinski**, University of Otago (New Zealand), **Valery V. Tuchin**, Saratov State University (Russia), **Dmitry A. Zimnyakov**, Saratov State Technical University (Russia)

Joint Workshop on Nanobiophotonics VI / Luminescence VI

Workshop Chairs: **Nikolai G. Khlebtsov**, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of RAS, Saratov State University (Russia), **Vyacheslav I. Kochubey** Saratov State University (Russia)

Secretary **Lev Dykman**, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of RAS, Russia

International Program Committee **Nicholas Ushakov**, Institute for RadioEngineering & Electronics Russian Academy of Science, Saratov Branch, Saratov, Russia); **Dmitry Gorin**, Saratov State University; **Valery Tuchin**, Saratov State University (Russia); **Lev Dykman**, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of RAS; **Vladimir Bogatyrev**, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of RAS

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

Workshop Chair **Valery V. Tuchin**, Saratov State University (Russia)

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

International Program Committee: **Gregory B. Altschuler**, Palomar Medical Technologies Inc. (USA), **Robert Breault**, Breault Research Organization, Arizona Optics Industry Association (USA), **Viktor I. Fedotov**, Chamber of Commerce of Saratov Region (Russia), **Boris Reznik**, BioRASI, Inc. (USA), **Natalya V. Romanova**, Saratov State University (Russia), **Sergey N. Sokolov**, INJECT Enterprise (Russia), **Stoyan Tanev**, University of Southern Denmark, (Denmark)

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

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

Secretary **Alexander A. Skaptsov**, Saratov State University

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

Workshop on Nonlinear Dynamics

Workshop Chair **Vadim S. Anishchenko**, Saratov State University (Russia)

Secretaries **Galina I. Strelkova**, **Svetlana Yu. Malova**, Saratov State University (Russia)

International Program Committee **Lutz Schimansky-Geier**, Jüergen Kurths, Humboldt University, Berlin (Germany); **Alexander Neiman**, Ohio University (USA); **Igor Khovanov**, Warwick University (UK); **Alexander Balanov**, **Natalia Janson**, Loughborough University (UK); **Olga Sosnovtseva**, University of Copenhagen (Denmark); **Alexander P. Chetverikov**, **Alexey N. Pavlov**, **Tatjana E. Vadivasova**, **Alexey V. Shabunin**, Saratov State University (Russia)

Joint Workshop on Internet Biophotonics III / Telemedicine V / Microscopic and Low-Coherence Methods in Biomedical and Non-Biomedical Applications III

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

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

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

Special Internet Session of European Network of Excellence for Biophotonics WP 5: Software for Modeling and Data Analysis in Biophotonics

Workshop Chairs: **Valery V. Tuchin**, Saratov State University, Institute of Precise Mechanics and Control RAS (Russia) and **Mark Neil**, Imperial College London (United Kingdom)

Secretary **Alexey N. Bashkatov**, Saratov State University (Russia)

International Program Committee: **Kishan Dholakia**, Univ. of St. Andrews (UK) UK); **Paul M.W. French**, Imperial College of Science, Technology and Medicine (UK); **Jürgen Popp**, Institute of Photonic Technology, Jena (Germany); **Hugo Thienpont**, Vrije Univ. Brussel (Belgium); **Irina L. Maksimova**, Saratov State Univ. (Russia)

ПРЕДИСЛОВИЕ

14 –ая Международная молодежная научная школа по оптике, лазерной физике и биофотоники прошла в Саратове с 5 по 8 октября 2010 года. Целью школы является привлечение молодых ученых и студентов к исследованиям в области когерентной оптики случайных и упорядоченных сред, нелинейной динамики лазерных систем, лазерной спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии, молекулярного моделирования, оптических нанотехнологий, современных разработок и приложений оптических технологий в медицине и биологии. Всего на конференции было зарегистрировано 278 докладов, из них 8 пленарных лекций, из которых 5 были представлены через Интернет, 22 приглашенных лекции (из них 17 приглашенных Интернет лекций), 85 устных, 107 стендовых и 56 Интернет-докладов. Среди авторов представители 24 стран: России, США, Канады, Германии, Франции, Великобритании, Бельгии, Нидерландов, Ирландии, Италии, Швейцарии, Финляндии, Болгарии, Румынии, Польши, Белоруссии, Украины, Эстонии, Китая, Сингапура, Южной Кореи, Японии и Новой Зеландии. Наиболее многочисленная российская часть авторов докладов была представлена учеными из Московского государственного университета, Института общей физики РАН (Москва), Института лазерных и информационных технологий РАН (Москва), Федерального оптического института (С.-Петербург), С.-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, Объединенного Института Ядерных Исследований (Дубна), Южного федерального университета г. Ростова-на-Дону, Самарского национального исследовательского аэрокосмического университета, Самарского государственного университета, Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Нижегородской медицинской академии, Нижегородского национального исследовательского университета, Волгоградского государственного университета, Воронежского государственного университета архитектуры и гражданской инженерии, Оренбургского государственного университета, Башкирского государственного университета, Саратовского национального исследовательского университета, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, Института радиотехники и электроники Саратовского отделения РАН, Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), Института точной механики и управления РАН (Саратов) и других вузов и научных центров страны.

Пленарные сессии были посвящены обсуждению современного состояния нанотехнологии ("Electrodynamic waves in periodic arrays of carbon nanotubes" Igor S. Nefedov, Aalto University, School of Science and Technology, Department of Radio Science and Engineering, Finland), оптики биотканей ("How fractal is optical scattering by biological tissues?" Steven L Jacques, Oregon Health & Science University, Portland, Oregon, USA) и оптической когерентной томографии ("Optical coherence tomography in medicine" Johannes F. de Boer, Vrije Universiteit, Amsterdam, the Netherlands, and MGH, USA).

В приглашенных лекциях, устных и стендовых докладах также рассматривался широкий спектр вопросов, посвященных проблемам визуализации в диагностике и анализе терапевтических методов, основанных на взаимодействии света с биотканями. Характерным для конференции, было заметное число докладов, подготовленных совместно учеными России и зарубежных стран (США, Германия, Франция, Великобритания, Финляндия, Польша, Украина, Китай и др.).

Приглашенные лекции по современным проблемам биофотоники, прозвучавшие на семинаре "Оптические технологии в биофизике и медицине XII", касались развития метода стигматической визуализации с помощью масс спектрометра ("Development of a stigmatic mass microscope with laser ionization and a multi-turn time-of-flight mass spectrometer", Hisanao Hazama et al., Osaka University, Osaka, Japan), вопросов лазерной термографии ("Laser thermography of biological tissues", Александр П. Свиридов и Андрей В. Кондюрин, ИПЛИТ РАН, Троицк, Россия) и оптической визуализации кровеносных сосудов ("Approaches to optical imaging of blood vessels of different sizes", Александр В. Приезжев, Московский государственный университет, Россия), перспектив развития радио-нуклеидной и фотодинамической терапий ("Boron neutron capture therapy (BNCT) and photodynamic therapy (PDT) – Common points and perspectives for

development", E. Borisova et al., Institute of Electronics of BAS, Sofia, Bulgaria), спектрального контроля за фото-индуцированными процессами в биоткани ("Spectral control of some photo-induced mechanisms of light interaction with biotissue", Владимир В. Барун и Аркадий П. Иванов, Институт физики, Минск, Белоруссия) и др. С большим интересом аудитория выслушала доклады: "Mechanism for tissue optical clearing: physical and physiological research" Xiang Wen, et al. Huazhong University of Science and Technology, Britton Chance Center for Biomedical Photonics, Wuhan, China; "Human skin reflectance measurement using digital camera a protecting dome and computer controlled light source" Petri Olavi Välisuo et al. University of Vaasa, Finland; "Concept of Raman glucose sensing and basic principles of signal calibration using phantoms", David R. Miller et al. LG Electronics, Korea. На семинаре прозвучали устные доклады молодых ученых из Национального университета Украины, С.-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, Самарского национального исследовательского аэрокосмического университета, Оренбургского государственного университета, Института общей физики РАН (Москва), Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Саратовского национального исследовательского университета. В стендовой секции приняли участие представители НИИ Болгарии и Белоруссии, университетов С.-Петербурга, Нижнего Новгорода, ВУЗов, НИИ и клиник Саратова, Всего на семинаре было представлено 5 приглашенных лекций, 12 устных и 48 стендовых докладов.

На SFM-2010 заседания родственные по тематике семинаров «Лазерная физика и фотоника XII» и «Когерентная оптика упорядоченных и случайных сред XI» проводились совместно, что позволило расширить аудиторию, усилить междисциплинарные связи и заметно оживить обсуждение докладов. На семинаре было сделано 14 устных, 18 стендовых и 11 Интернет-докладов. Среди авторов представители Финляндии (Технологический университет Хельсинки), Франции (Университет Бордо), Бельгии (Католический Университет Лувэн) и России (Саратовский национальный исследовательский университет, Саратовский государственный технический университет, Московский государственный университет, Объединенный Институт Ядерных Исследований (Дубна), Самарский государственный университет, Институт общей физики РАН (Москва), Институт проблем точной механики и управления РАН (Саратов), Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Санкт-Петербург), Санкт-Петербургский государственный университет, Федеральный Оптический Институт им. С.И.Вавилова (Санкт-Петербург), Институт физики полупроводников СО РАН (Новосибирск), Тамбовский государственный технический университет, Сибирский физико-технический институт (Томск), Томский государственный университет). Семинар характеризовался высокой степенью участия молодых ученых и студентов, которые были соавторами большинства устных докладов и докладчиками в стендовой секции. Все они - представители российских вузов.

Тематика докладов, представленных в устной форме, была достаточно широкой и включала результаты как фундаментальных, так и прикладных исследований. Были отражены проблемы современной физики лазеров, нелинейной оптики, динамики атомно-молекулярных систем в сильных лазерных полях, квантовой оптики, когерентно-оптической диагностики неоднородных сред, интерферометрии. Четыре доклада были посвящены проблемам лазерного воздействия на атомно-молекулярные (В.В.Серов, СГУ, Ю.В.Попов и К.А. Кузаков, МГУ) и квантоворазмерные (С.И. Виницкий, ОИЯИ, Дубна) системы. Актуальные проблемы волоконной оптики были предметом содержательных докладов К.В.Дукельского (Федеральный оптический институт им. С.И.Вавилова, Санкт-Петербург), А.С.Пластуна и А.И.Конюхова (СГУ). Подробное освещение получили проблемы восстановления изображений из спекл-картины (Н.В.Петров, Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург). В докладах стендовой секции преобладала прикладная тематика, были освещены вопросы лазерных технологий, когерентной оптической диагностики материалов и биологических сред, волоконной оптики и микроструктурных оптических волокон и фотонных кристаллов.

В секции "Спектроскопия и молекулярное моделирование XI" было представлено 34 доклада, из них устных – 13, постерных – 18 и 2 интернет-доклада. Большинство докладов было

сделано по результатам комплексных (экспериментальных и теоретических) исследований структуры и спектров веществ, интерес к которым проявлен со стороны фундаментальной науки и приложений. Основная направленность докладов – определение структуры, механических и электрооптических параметров молекулярных систем и интерпретация на основе построения их структурно-динамических моделей спектров веществ. Это – доклады О.В. Тимченко и И.В. Соколовой (Томск, университет) о результатах квантово-химического исследования спектрально-люминесцентных свойств и нежесткой структуры замещенных стильбена, Л.М. Бабкова, Е.А. Моисейкиной (Саратов, СГУ) и М.В. Королевич (Минск, ИФ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси), И. Гнатюка, Т. Безродной, Г. Пучковской (Киев, ИФ НАН Украины), Я. Барана (Вроцлав, институт низких температур и структурных исследований АН Польши) по результатам комплексных исследований ИК спектров, структуры и свойств молекулярных кристаллов с водородными связями углеводов, содержащих кислород; Л.М. Бабкова, Е.А. Моисейкиной (Саратов, СГУ) и Н.А. Давыдовой (Киев, ИФ НАН Украины) – о полиморфизме циклогексанола и его проявлениях в ИК спектрах, Л.М. Бабкова, К.Е. Успенского (Саратов) по результатам моделирования бромзамещенным бензофенона в ангармоническом приближении; цикл докладов К.В. Березина, В.И. Березина, М.К. Березина (СГУ, Саратов), В.В. Нечаева (Саратов, СГТУ) о моделировании колебательного спектра бициклобутана с учетом механического и электрооптического ангармонизмов, о компьютерном моделировании электронно-колебательных спектров многоатомных молекул, об экспоненциальной корреляции собственных функций для расчетов двухатомных молекул. Доклады Р.Ш. Затрудиной, М.А. Корнауховой и А.В. Суриной (ВолГУ, Волгоград) отразили результаты квантово-механических исследований структуры и колебательных спектров аденозина и его фосфатов; доклад А.В.Маркина, А.В. Терентюка, Б.Н. Хлебцова, О.А. Иноземцевой, Н.Г. Хлебцова, Г.С. Терентюка посвящен спектроскопии комбинационного рассеяния золотых наночастиц, модифицированных фолиевой кислотой и тиоглюкозой; доклады Глуховой и А.С. Колесниковой и М.М. Слепченкова (СГУ, Саратов) были посвящены исследованию пластических свойств нанослоев графена.

Семинар-лекторий "Современная оптика IX" организован для студентов-физиков специалитета и магистратуры, аспирантов и молодых ученых, специализирующихся в области оптической физики и ее приложений в биомедицине и высоких технологиях. Профессором Steven L. Jacques (Depts. of Dermatology & Biomedical Engineering, Oregon Health & Science University, Portland, Oregon, USA) была прочитана на английском языке лекция "How tissue optical properties affect laser effects in biological tissues". Лекция вызвала большой интерес у аудитории. Студентами и аспирантами, а также преподавателями были заданы много интересных вопросов, вызвавших запоминающуюся дискуссию о возможностях оптических технологий в биомедицине.

В этом году значительная часть семинара "Менеджмент и коммерциализация высоких технологий VII" проходила в рамках отчетности по Программе содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере при поддержке Роснауки и Рособразования "Участник молодежного научно-инновационного конкурса" ("У.М.Н.И.К."). Участниками конкурса были студенты и аспиранты из Саратовского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, работающими в программе.

Шестой с момента образования семинар «Нанобиофотоника» в 2010 был объединен с семинаром по люминесценции и назывался Nanobiophotonics VI/Luminescence VI. На данной школе было представлено: 7 устных докладов и 5 стендовых. Доцент Д.А. Горин из Саратовского национального исследовательского университета представил доклад от международной группы (Saratov State University, Russia, Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Golm/Potsdam, Germany, University of Michigan, Ann Arbor, USA, Queen Mary University of London, UK) по созданию нового типа композитных микрокапсул на основе послойного осаждения полиэлектролитов с включением углеродных нанотрубок, на поверхности которых синтезированы золотые наночастицы. Стендовые доклады были посвящены процессам переноса наноконплексов двухнитевой ДНК через мембраны растительных клеток (Ю.С. Гусев, ИБФРМ РАН) и влиянию наночастиц на физиологические реакции клеток (Гасина О.А. ИБФРМ

РАН), процессам биораспределения квантовых точек в организме животных (А.Н. Савицкий и соавт., Медицинская академия Росздрава, Нижний Новгород, и Институт биохимии РАН, Москва), и применению флуоресценции в исследовании тканей.

Работа семинара "English as a Communicative Tool in the Scientific Community IX" прошла в форме одной сессии устных докладов, председатель семинара - доцент СГУ Еремина С. В. В работе семинара приняло участие 25 – 30 человек, в том числе участники, зарегистрировавшиеся на других семинарах конференции.

В этом году в рамках Школы открылся новый семинар «Нелинейная динамика». На семинаре рассматривался широкий круг вопросов, традиционно относящихся к этой междисциплинарной области науки. Четыре устных доклада сотрудников кафедры радиофизики и нелинейной динамики СГУ (д.ф.-м.н. Вадивасова Т.Е., д.ф.-м.н. Павлов А.Н., д.ф.-м.н. Четвериков А.П., к.ф.-м.н. Астахов С.В.) затрагивали актуальные проблемы вейвлет-анализа, влияния синхронизации на степень сложности хаотических и стохастических систем, динамики стохастических параметрических осцилляторов, а также транспорта частиц локализованными волнами в нелинейных решетках. Еще более обширной была тематика 9 стендовых докладов (среди которых 7 авторов и соавторов были из числа аспирантов, магистров и студентов СГУ) – от динамики различных хаотических и стохастических систем до кооперативного поведения молекулярных моторов (результаты исследования последних были представлены в совместном докладе М.А.Стольница (СГУ) и А.А.Кудряшова (Саратовская клиническая больница №2))

Каждый год значительное место на конференции занимает Интернет-секция. Общее число Интернет-докладов, представленных на семинаре «Интернет Биофотоника III», составило 34, из них 4 пленарные лекции, 14 приглашенных лекции и 16 докладов. Участники из США, Канады, России, Германии, Великобритании, Ирландии, Италии, Эстонии, Белоруссии, Китая, Южной Кореи и других стран размещали свои доклады на веб-сайте конференции, который был доступен в течение конференции и будет доступен для пользователей в течение всего года до следующей конференции. Всего на сайте SFM зарегистрировано 1025 человек (150 новых участников зарегистрировались в этом году). В день Интернет-сессии количество авторов докладов и участников on-line обсуждений составило более 200 человек, они просмотрели около 3500 страниц (570 раз открывались доклады). Всего с начала публикации объявления о проведении Школы SFM-2010 на сайте побывало более 5000 человек. За это время ими было просмотрено более 60000 страниц сайта.

Следующие пленарные лекции были представлены в виде слайдов, сопровождавшихся голосом докладчика, и транслировались на всю аудиторию: "Optical imaging for the study and early detection of cancer" Jennifer Barton, The University of Arizona, USA; "Photoacoustic tomography: breaking through the optical diffusion limit" Lihong V. Wang, Washington University in St. Louis, USA; "Biophotonics opportunities and challenges in point-of-care medicine" Dennis L. Matthews, School of Medicine, NSF Center for Biophotonics, Cancer Center, UC Davis and LLNL, USA; "Nonlinear morphofunctional imaging of tissues" Francesco Pavone, European Laboratory for Nonlinear Spectroscopy and Department of Physics, Italy и .

Среди приглашенных лекторов были известные специалисты в области биомедицинской оптики и рассеяния света, нанотехнологий, оптического захвата и манипуляций с наночастицами, акустики, оптоакустики и др.: Sean J Kirkpatrick, Michigan Technological University, USA; Scott A. Prahl, Oregon Medical Laser Center, USA; Alexandre Douplik, Friedrich-Alexander University, Germany; Martin John Leahy, University of Limerick, Ireland; Dan Zhu, Britton Chance Center for Biomedical Photonics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, P.R. China; Jessica C. Ramella-Roman, The Catholic University of America, USA; Anil Kishen, University of Toronto, Canada и др. Использование специально разработанного программного обеспечения позволило провести on-line дискуссию по большинству представленных докладов. Модератором дискуссии был А.В. Приезжев (МГУ). За прошедший месяц на страницу Интернет-семинара поступило около 100 сообщений с вопросами и ответами от участников конференции. Год от года важность этой части школы возрастает, благодаря удобству такого способа обмена научной информацией.

Впервые в этом году в программу Школы была включена специальная Интернет-секция «**European Network of Excellence for Biophotonics: Software for Modeling and Data Analysis in Biophotonics**». В секции были представлены приглашенные Интернет-лекции участников седьмой европейской рамочной программы «Photonics for life»: “Monte Carlo modeling of influence of TiO₂ nanoparticle suspensions on skin reflection spectra” Alexey N. Bashkatov et al. (Саратовский национальный исследовательский университет, Россия), “Understanding supervised classification methods” Thomas W. Bocklitz et al. (Институт физической химии университета им. Фридриха Шиллера, Йена, Германия) и “Multivariate algorithms for analysis of vibrational spectroscopic images” Christoph Krafft, Juergen Popp (Институт фотонных технологий, Йена, Германия). С Интернет-докладами выступили ученые Саратовского национального исследовательского университета и

В рамках Школы Студенческим отделением СГУ Международного общества по оптической технике (SPIE), Оптическим обществом Америки (OSA) и Научно-образовательным центром "Фотоника" СГУ были организованы краткие курсы лекций для студентов, аспирантов и молодых ученых "Оптика биотканей" проф. С. Жака (Орегонский университет здоровья и науки, США) и "Методы ОКТ, поляризационного и динамического рассеяния света в биофотонике" проф. Дж. де Боера (Университет Вирие, Нидерланды, MGH, США). Лекции вызвали большой интерес и дискуссию участников конференции. Курс прослушали более 50 участников Школы. Чтение курсов сопровождалось предварительно изданными краткими учебными пособиями в виде слайдов по курсу лекций.

Кроме настоящего сборника, материалы Школы будут опубликованы в *Proc. SPIE volume FM100 (SFM-10 Saratov Fall Meeting 2010)*, специальных выпусках журналов *Квантовая электроника*, *Journal of Innovative Optical Health Sciences* и в *Journal of Biophotonics*.

Учитывая важность, перспективность и методическую ценность научной тематики Школы и научных семинаров, а также быстрый рост молодых кадров и необходимость их интегрирования в международную науку, решено провести очередную Школу в 2011 году.

*Председатель 14–ой Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике,
Заслуженный деятель науки РФ,
профессор В.В. Тучин*

*Секретарь 14–ой Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике,
к.ф. – м.н. Э.А. Генина*

*Член организационного комитета
14–ой Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике,
доцент, к.ф. – м.н. Г.В. Симоненко*

ОПТИЧЕСКАЯ БИОФИЗИКА И БИОФОТОНИКА

Оптическое просветление кожи 40%-раствором глюкозы

Д.К. Тучина, О.В. Хоменко, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин

Введение

Хорошо известно, что рассеивающие свойства фиброзных тканей определяются их структурой и различием показателей преломления между структурными компонентами (коллагеновыми и эластиновыми волокнами) и внутритканевой жидкостью [1]. Как было показано в работах [2-12], оптическими свойствами биотканей можно эффективно управлять, воздействуя на них биологически совместимыми гиперосмотическими жидкостями. При этом основным механизмом управления является согласование показателей преломления рассеивателей и внутритканевой жидкости за счет как осмотической дегидратации биоткани, так и диффузии иммерсионных жидкостей в биоткань. Дегидратация ткани приводит также к более плотной и, следовательно, более регулярной упаковке рассеивателей, что также дает дополнительное просветление ткани за счет когерентных эффектов. Такое управление, направленное на снижение рассеяния биоткани, чрезвычайно важно как для повышения эффективности диагностических методов, так и для более точной дозиметрии лазерного воздействия.

В настоящей работе представлены результаты *in vitro* экспериментов по управлению оптическими свойствами кожи крысы за счет введения 40% водного раствора глюкозы, используемого в качестве иммерсионного агента.

Строение кожи

Кожа представляет собой сложный многокомпонентный орган, содержащий как фиброзные, так и клеточные компоненты. Толщина и особенности кожи сильно различаются в зависимости от анатомического расположения. Кроме того, наблюдаются и значительные возрастные изменения в структуре, свойствах и составе кожи.

Кожа состоит из двух основных слоев. Внешний слой – *эпидермис* - представляет собой многослойный плоский эпителий. Он относительно мало изменяется по толщине, которая в основном составляет порядка 100 мкм. Исключением является эпидермис ладони и подошвы, где его толщина достигает 1 мм [13]. Толщина эпидермиса зависит, в основном, от развития рогового слоя эпидермиса и количества клеточных рядов. Основной тип клеток эпидермиса *эпидермоцитов* составляют *кератиноциты*, т.е. клетки производящие кератин. Они составляют 85% эпидермальных клеток [13].

Под эпидермисом находится плотная волоконно-эластичная ткань, которая называется *дермой*. Она составляет основную массу кожи. Дерма отделена от эпидермиса базальной мембраной и без резких границ переходит в *подкожную жировую клетчатку*. По своей структуре дерма кожи относится к фиброзным тканям. В ее состав входят коллагеновые волокна (примерно 70% сухого веса кожи), упакованные в плоские пучки (фибриллы) которые погружены в аморфное внутритканевое вещество, содержащее, подобно внутритканевой жидкости склеры и твердой мозговой оболочки протеогликаны, протеины, протеин-полисахаридные комплексы и воду [13].

Дерма содержит широко разветвленную кровеносную и лимфатическую системы, нервную сеть и эпителиальные железы, которые участвуют в сложных процессах питания, теплообмена, восстановления, иммунных реакций и терморегуляции. Кровеносные сосуды располагаются в дерме в виде поверхностного сосудистого сплетения и глубокого сосудистого сплетения на границе с подкожной клетчаткой. Артерии, питающие кожу, образуют широкую петлистую сеть под дермой. Под слоем дермы располагается *жировой слой*.

Оптическое просветление

Управление оптическими характеристиками биотканей является одним из перспективных путей решения проблемы, связанной со сложным характером переноса оптического излучения и его значительным перераспределением по угловым координатам и существенным ослаблением коллимированных пучков при прохождении через поверхностные слои биотканей.

Управление оптическими свойствами биотканей в конечном итоге сводится к изменению рассеивающих или поглощающих характеристик среды, которая либо закрывает объект исследования или фотовоздействия, либо сама является таким объектом. Характер поглощения и рассеяния света биотканями можно достаточно эффективно изменять с помощью различных средств (например, с помощью механического сдавливания биотканей, их дегидратации, коагуляции, или применения других физических или химических методов воздействия). Таким образом, объектом управления является биоткань, оптимальное пропускание которой для оптического лазерного излучения определяет оптимальные условия проведения терапевтической процедуры, хирургической операции или наблюдения подлежащих слоев биоткани, а в качестве управляющего воздействия может быть выбрано локальное механическое или осмотическое напряжение в ткани.

Рассеяние света в биотканях может быть существенно уменьшено при помощи гиперосмотических иммерсионных жидкостей (просветляющих агентов). Воздействие на биоткань иммерсионной жидкости, имеющей показатель преломления больший, чем у внутритканевой жидкости, вызывает частичное замещение внутритканевой жидкости иммерсионным раствором, выравнивание показателей преломления рассеивателей ткани (например, коллагеновых волокон) и окружающей их среды, и, как следствие, значительное снижение светорассеяния [12]. Благодаря осмотическим свойствам, иммерсионные жидкости вызывают локальную дегидратацию, что также приводит к выравниванию показателей преломления различных компонентов биотканей. Осмотическое действие на биоткани носит сложный характер и во многом определяется кислотными свойствами просветляющих жидкостей. Хорошо известно, что действие гипотонических растворов на биоткани, имеющих клеточную структуру, например, печень, вызывает осмотическое набухание клеток, а воздействие гипертонических растворов приводит к их сжатию. Для фиброзных тканей, например, склеры глаза или дермы кожи, степень набухания определяется гликозаминогликанами внутритканевого матрикса [13]. В свою очередь, изменение объема рассеивающих элементов биотканей приводит к изменению их рассеивающих характеристик.

В настоящее время в качестве просветляющих агентов используются водные растворы глюкозы, маннитола, пропиленгликоля, полиэтиленгликоля, глицерина, и многих других веществ [12,13].

В качестве просветляющих агентов наиболее широко используются водные растворы глюкозы различной концентрации. Выбор данного вещества в качестве просветляющего агента обусловлен как его биосовместимостью и разрешенностью к клиническому применению, так и доступностью данного препарата. Увеличение концентрации глюкозы в ткани приводит к выравниванию показателей преломления рассеивателей и внутритканевой жидкости и, как следствие этого, снижению светорассеяния в биоткани. Показано, что применение в качестве просветляющих агентов водных растворов глюкозы вызывает значительное снижение светорассеяния и увеличение глубины проникновения зондирующего излучения в биоткани [13].

Вследствие сложного многокомпонентного строения биотканей и нелинейного характера процессов диффузии измерение коэффициентов диффузии осмотически активных жидкостей в биотканях является сложной научной задачей.

Согласно существующим в настоящее время представлениям диффузия различных веществ в биотканях происходит в несколько этапов. На первом этапе происходит

проникновение диффундирующих веществ в межклеточное и межфибрилярное пространство и взаимодействие их с клеточными мембранами и внутритканевым матриксом биотканей. На следующем этапе, по-видимому, имеет место трансмембранная диффузия вещества в клетки, сопровождающаяся изменением внутриклеточного осмотического давления. Нельзя исключать и возможности перестройки самих мембран, связанной с изменением свойств межклеточной жидкости. При достаточном насыщении межфибрилярного пространства соединительной ткани просветляющим веществом, очевидно, будет происходить его взаимодействие с материалом фибрилл ткани [12,13].

Материалы и методы

Материалы

Объектами исследования служили образцы кожи крысы *in vitro*, размером порядка 10×20 мм. Перед началом экспериментов волосяной покров с поверхности образцов и жировой слой удалялись. Толщина образцов биоткани измерялась микрометром с точностью ± 50 мкм, для чего образцы помещались между двумя предметными стеклами, и измерения выполнялись в нескольких точках образца. В качестве иммерсионного агента использовался водный 40% раствор глюкозы.

Экспериментальная установка и методика проведения измерений

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

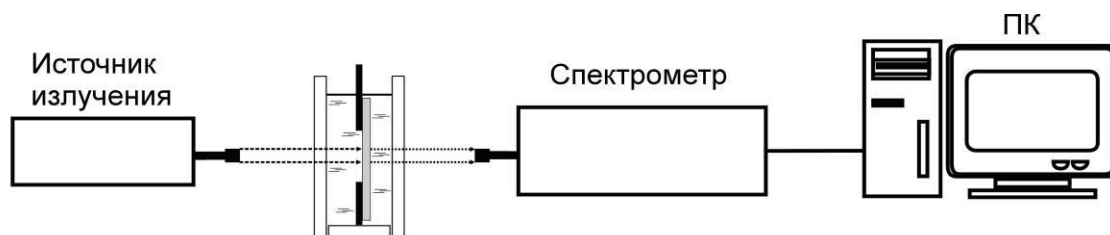


Рис. 1 Экспериментальная установка

Для измерения коллимированного пропускания образцы кожи закреплялись на рамке с отверстием 7×7 мм² и помещались в кювету между двумя специализированными волоконно-оптическими кабелями (P400-1-UV-VIS, Ocean Optics, США) с внутренним диаметром волокна 400 мкм. Одно волокно служило для доставки излучения к образцу, а другое – для сбора прямо прошедшего излучения. Для обеспечения коллимированности пучка на торцах волокон с помощью стандартных разъемов SMA-905 закреплялись коллиматоры 74-ACR (Ocean Optics, США).

В качестве сигнала сравнения использовался сигнал от кюветы объемом 5 мл, заполненной исследуемым агентом. Затем на рамке закреплялся образец кожи, и рамка помещалась в кювету. В данной геометрии взаимодействие просветляющего агента с образцом кожи осуществлялось, в основном, через дерму. Регистрация спектров проводилась каждые 2-5 минут в течение 1,5 часов.

Расчет коэффициента диффузии

Анализ количественного изменения рассеивающих характеристик кожи был выполнен с использованием закона Бугера-Ламберта. Коэффициентом поглощения, в силу его малости, пренебрегали, кроме того, при иммерсировании коэффициент поглощения не меняется.

$$T \sim \exp(-\mu_t l)$$

$$\mu_t = \mu_a + \mu_s$$

T – коэффициент коллимированного пропускания
 μ_t – коэффициент ослабления
 μ_a – коэффициент поглощения
 μ_s – коэффициент рассеяния
 l – толщина образца

$$\mu_s \sim -\ln(T)/l$$

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 [14], где $C(x,t)$ – концентрация просветляющего агента (например, глюкозы) в коже, г/мл; D – коэффициент диффузии, см²/сек; t – время, в течении которого происходит процесс диффузии, сек; 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 глюкозы в растворе, 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 (3) отражают отсутствие иммерсионного агента во всех внутренних точках образца биоткани до его инкубации в раствор, т.е.

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

Средняя концентрация иммерсионного раствора внутри образца биоткани $C(t)$ в каждый момент времени определяется выражением [15,16]:

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

Зависимость среднего значения показателя преломления n_l внутриканевой жидкости от времени представляется формулой:

$$n_l(t) = n_{l0} (1 - C(t)) + n_{osm} C(t) \quad (5)$$

где n_{l0} – показатель преломления внутриканевой жидкости в начальный момент времени и n_{osm} – показатель преломления осмотически активной иммерсионной жидкости.

Коэффициент рассеяния образца биоткани μ_s рассчитывается:

$$\mu_s(t) = N \frac{\pi^2 a x_t^3}{8} (m_t^2 - 1)^2 \left(1 + \frac{2}{m_t^2 + 1} \right) \quad (6)$$

$$x_t = 2\pi a n_l(t) / \lambda$$

$$m_t = n_c / n_l(t)$$

где N – число рассеивающих частиц в единице объема биоткани; n_l – показатель преломления среды, окружающей рассеиватели; λ – длина волны измерения; a – радиус рассеивающих частиц; n_c – показатель преломления рассеивающих свет частиц.

Коллимированное пропускание рассчитывается по формуле:

$$T_c(t) = 1 - r_s^2 \exp(-\mu_a + \mu_s t) l \quad (7)$$

Метод оценки коэффициента диффузии осмотически активных иммерсионных жидкостей в биотканях основан на измерении динамики изменения коллимированного пропускания образцов биотканей, помещенных в раствор просветляющей жидкости. Задача сводится к минимизации целевого функционала

$$f(D) = \sum_{i=1}^{N_t} (T_c(D, t_i) - T_c^*(t_i))^2 \quad (8)$$

где N_t – общее количество экспериментальных точек, полученное при регистрации временной динамики коллимированного пропускания на фиксированной длине волны; $T_c(D, t_i)$ – значение коэффициента пропускания, рассчитанное по формуле (7) в момент времени t при заданном значении D ; $T_c^*(t_i)$ – экспериментально измеренное значение коэффициента пропускания в момент времени t .

Результаты

В начальный момент времени кожа представляет мало прозрачную для оптического излучения среду. Из рисунка 2 видно, что в результате проникновения молекул глюкозы в биоткань и выхода из неё воды, за счет осмоса, происходит выравнивание показателей преломления коллагеновых волокон и окружающей среды и наблюдается значительное увеличение коэффициента пропускания кожи.

На рисунке 3 представлена динамика изменения коллимированного пропускания образца кожи, помещенного в 40%-раствор глюкозы. В процессе оптического просветления кожи. Коэффициент коллимированного пропускания образца монотонно возрастает во всем исследуемом диапазоне длин волн. Видно, что процесс оптического просветления протекает в две стадии.

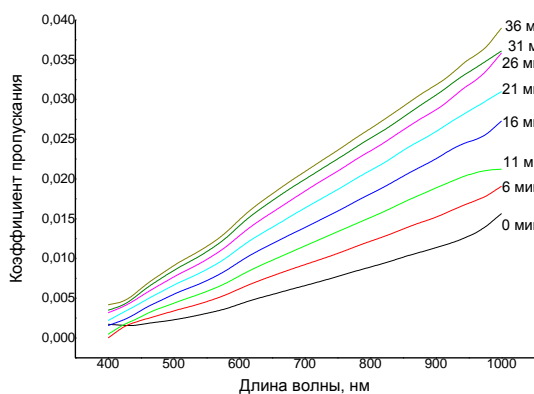


Рис. 2 Спектры коллимированного пропускания образца кожи, помещенного в 40%-раствор глюкозы, измеренные в различные моменты времени

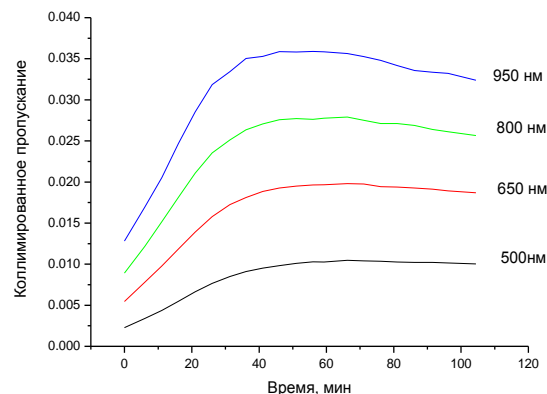


Рис. 3 Динамика изменения коллимированного пропускания образца кожи, помещенного в 40%-раствор глюкозы

На первой стадии, которая для разных образцов биотканей, продолжается от 5 до 15 мин, происходит эффективная диффузия молекул глюкозы внутрь образца биоткани, в то время, как молекулы воды диффундируют наружу, что приводит к выравниванию показателей преломления коллагеновых волокон кожи и внутритканевой жидкости, уменьшению коэффициента рассеяния и, как следствие этого, значительному росту коллимированного пропускания.

В то же время, проникновение в биоткань жидкости с рН, отличным от рН внутритканевой жидкости, вызывает набухание образца [13]. При этом растет его толщина, что в свою очередь приводит к уменьшению коллимированного пропускания. Таким образом, на первой стадии мы имеем дело с двумя конкурирующими процессами. Однако, как видно из графика, иммерсионное просветление доминирует и наблюдается рост коллимированного пропускания.

На второй стадии процесс диффузии практически завершается. В то же время осмотическое набухание биоткани, как более длительный процесс, продолжается еще некоторое время, и мы наблюдаем некоторый спад коллимированного пропускания связанный с увеличением толщины исследуемого образца. Из рисунков (3 и 5) видно, что оптическое просветление образца кожи в 40% растворе глюкозы продолжается в течении часа, после чего процесс стабилизируется.

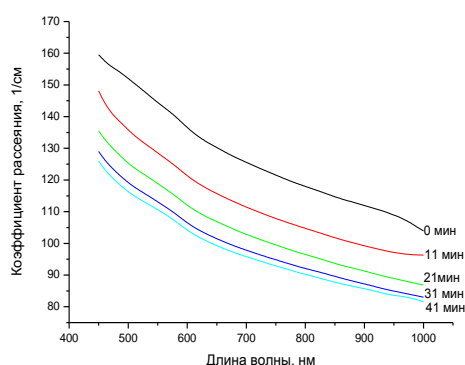


Рис. 4. Спектры коэффициента рассеяния образца кожи, помещенного в 40%-раствор глюкозы, измеренные в различные моменты времени

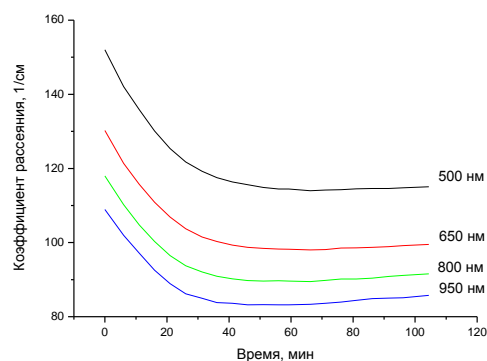


Рис. 5. Кинетика изменения коэффициента рассеяния образца кожи, помещенного в 40%-раствор глюкозы

Через 40 минут после начала эксперимента коэффициент рассеяния уменьшился в среднем в 1,3 раза (см. рис. 4). Рисунок 5 представляет зависимость коэффициента рассеяния от времени просветления.

Рассчитанные на основании этих измерений значения для коэффициента диффузии глюкозы в коже представлены таблице.

Таблица. Значения коэффициентов диффузии для разных образцов

Образец	Коэффициент диффузии, см ² /сек	Образец	Коэффициент диффузии, см ² /сек
1	$(3.63 \pm 0.21) \times 10^{-7}$	6	$(7.03 \pm 0.67) \times 10^{-7}$
2	$(5.2 \pm 0.55) \times 10^{-7}$	7	$(1.74 \pm 0.19) \times 10^{-6}$
3	$(1.16 \pm 0.15) \times 10^{-6}$	8	$(2.3 \pm 0.24) \times 10^{-7}$
4	$(5.78 \pm 0.73) \times 10^{-6}$	9	$(1.16 \pm 0.34) \times 10^{-6}$
5	$(1.31 \pm 0.09) \times 10^{-6}$	10	$(2.2 \pm 0.15) \times 10^{-6}$
Среднее значение по всем образцам: $(1.52 \pm 1.62) \times 10^{-6}$ см ² /сек			

Заключение

Представленные результаты показали, что использование раствора глюкозы в качестве просветляющего агента позволяет достаточно эффективно управлять оптическими свойствами кожи, т.е. способствует увеличению глубины проникновения оптического излучения в биоткань. Также данный метод позволяет оценить коэффициент диффузии глюкозы в биоткани.

Таким образом, показано, что воздействие иммерсионных жидкостей на фиброзную ткань позволяет эффективно управлять ее оптическими характеристиками, что важно для методов оптической диагностики.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-02-92224; RFBR-08-02-92224-NNSF_a (RF-P.R. China); Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (грант № RUB 1-2932-SR-08); проекта 224014 Photonics4life-FP7-ICT-2007-2; и государственных контрактов 02.740.11.0484, 02.740.11.0770, и 02.740.11.0879.

Список литературы

1. Tuchin V.V. Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis / Bellingham: SPIE Press, USA, 2007. 882 p.
2. Башкатов А.Н., Генина Э.А., Синичкин Ю.П., Кочубей В.И., Лакодина Н.А., Тучин В.В. // Биофизика. 2003. Т. 48. № 2. С. 309-313
3. Генина Э.А., Башкатов А.Н., Кочубей В.И., Тучин В.В. // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. № 3. С. 515-521
4. Генина Э.А., Башкатов А.Н., Синичкин Ю.П., Тучин В.В. // Квантовая электроника. 2006. Т. 36. №12. С. 1119-1124
5. Генина Э.А., Башкатов А.Н., Тучин В.В., Альтшулер Г.Б., Ярославский И.В. // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 6. С. 580-587
6. Генина Э.А., Башкатов А.Н., Синичкин Ю.П., Тучин В.В. // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 2. С. 256-263
7. Bashkatov A.N., Genina E.A., Tuchin V.V. Optical immersion as a tool for tissue scattering properties control / In: Perspectives in Engineering Optics, eds. Kehar Singh and V.K. Rastogi, Anita Publications, New Delhi, India, 2002, pp. 313-334
8. Bashkatov A.N., Genina E.A., Tuchin V.V., Altshuler G.B. // Laser Physics. 2009. V. 19(6). P. 1312-13229
9. Genina E.A., Bashkatov A.N., Tuchin V.V. Glucose-induced optical clearing effects in tissues and blood / Chapter 21 in: Handbook of Optical Sensing of Glucose in Biological Fluids and Tissues, Valery V. Tuchin (editor), Taylor & Francis Group LLC, CRC Press, 2009, pp. 657-692
10. Генина Э.А., Башкатов А.Н., Синичкин Ю.П., Тучин В.В. // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 2. С. 256-263
11. Genina E.A., Bashkatov A.N., Tuchin V.V. // Expert Review of Medical Devices. 2010. V. 7(6). P. 825-842
12. Tuchin V.V. Optical clearing of tissues and blood / Bellingham, WA, SPIE Press, Vol. PM 154, 254 p., 2005
13. Башкатов А.Н., Генина Э.А., Тучин В.В./ Исследование оптических и диффузных явлений в биотканях при воздействии осмотически активных иммерсионных жидкостей / <http://optics.sgu.ru/library/education/labbio>
14. Давид Р. Введение в биофизику. М.: Мир, 1982. 207 с.
15. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая шк. 1967. 600 с.
16. Полянин А.Д., Вязьмин А.В., Журов А.И., Казенин Д.А. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса. М.: Факториал, 1998. 368 с.

Сравнительное исследование параметров элементов текстур, сформированных излучением YAG:Er и YLF:Er лазеров на поверхности твёрдых тканей зуба человека

А.В. Беликов, А.В. Скрипник, К.В. Шатилова

Введение

Современные лазерные технологии с успехом используются в медицине и, в частности, в стоматологии. Перспективными источниками для обработки твёрдых тканей зуба признаны эрбиевые лазеры [1], к числу которых можно отнести лазеры на кристаллах YAG:Er, YSGG:Cr, Er и YLF:Er. Длины волн генерации этих лазерных источников лежат в области трех микрометров. Для современных эрбиевых лазеров используется ламповая накачка. Наиболее часто используется YAG:Er лазер. Высокая эффективность удаления

эмали и дентина зуба человека излучением эрбиевых лазеров связана с высоким коэффициентом поглощения их излучения твёрдыми тканями зуба [2]. Применение излучения эрбиевых лазеров в терапевтической стоматологии обусловлено рядом преимуществ лазерного способа удаления эмали и дентина зуба перед традиционным механическим способом. На стенках полости, сформированной лазерным излучением, отсутствует "смазанный" слой, что способствует лучшему закреплению пломбы. Лазерная операция более комфортна для пациента за счёт отсутствия вибраций и боли [1, 3]. Однако, остаётся актуальным вопрос о повышении прочности соединения пломбировочного материала с твёрдыми тканями зуба. В ряде работ было показано, что при применении эрбиевого лазера для одонтопрепарирования прочность соединения повышается, но данный эффект не является воспроизводимым [4 – 12]. В работе [13] было показано, что создание на поверхности твёрдых тканей зуба излучением одномодового YAG:Er лазера текстур стимулирует повышение адгезии современных светополимеризующихся материалов к твердым тканям зуба. Энергия импульса YAG:Er лазера в этом случае составляла ~1 мДж, длительность импульса по полувысоте ~100 мкс, частота следования импульсов 1 Гц. Текстурирование заключалось в создании с помощью лазерного излучения на поверхности твёрдой ткани регулярной последовательности одиночных лазерных микрократеров (элементов текстур), диаметром ~100 мкм и глубиной ~45 мкм. В текстуре расстояние между центрами микрократеров может варьироваться, что позволяет формировать поверхность с различной топологией.

В данной работе наряду с YAG:Er лазером с длиной волны генерации 2.94 мкм для создания элементов текстур используется новый источник излучения с длиной волны генерации 2.66 мкм – YLF:Er лазер с диодной накачкой. Наличие диодной накачки позволяет значительно уменьшить габариты лазерной установки, а также обеспечить работу на трёх длинах волн: 2.66, 2.71 и 2.81 мкм [14], что в свою очередь может расширить круг применения такого лазерного источника. Мы экспериментально сравнили геометрические параметры микрократеров и эффективность удаления эмали и дентина зуба человека излучением YLF:Er лазера с длиной волны генерации 2.66 мкм и излучением YAG:Er лазера с длиной волны 2.94 мкм.

Материал и метод

В экспериментах были использованы зубы человека, принадлежащие возрастной категории людей 25-40 лет, удалённые по ортодонтическим показаниям. Для поддержания естественных свойств зубы хранились в 0.1% водном растворе тимола при температуре +4°C не более двух недель в защищённом от света месте.

В работе использовались YAG:Er ($\lambda=2.94$ мкм) и YLF:Er лазеры ($\lambda=2.66$ мкм) с длительностью импульса (по основанию) $\tau \sim 130$ мкс, работающие в режиме свободной генерации.

Осциллограммы типичных импульсов YAG:Er и YLF:Er лазеров представлены на рис. 1.

До лазерного воздействия поверхность эмали или дентина зуба шлифовалась с помощью алмазного диска. В результате шлифовки на корне или коронке зуба формировалась плоская площадка. Лазерная обработка тканей зуба производилась в неконтактном режиме. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности площадки собирающей линзой ($f' \sim 38$ мм). Обработка зуба заключалась в облучении поверхности сформированной плоской площадки одиночным лазерным импульсом ($N_p = 1$). Энергия одиночного лазерного импульса E_p для YAG:Er была ~1 мДж, плотность энергии Φ_0 – 8.6 Дж/см² (диаметр пучка ~122 мкм). Энергия одиночного лазерного импульса E_p для

YLF: Ег была ~ 1 мДж, плотность энергии $\Phi_0 - 9.8$ Дж/см² (диаметр пучка ~ 114 мкм) или ~ 2 мДж, плотность энергии $\Phi_0 - 19.6$ Дж/см² (диаметр пучка ~ 114 мкм).

После лазерного воздействия образцы фотографировались, а затем распиливались вдоль оси микрократеров и снова фотографировались. По полученным фотографиям проводилось измерение геометрических параметров микрократеров (общего диаметра D_0 , общей глубины h_0), рассчитывался объём микрократера V_0 и эффективность удаления биоткани $\langle \mathcal{E} \rangle$. Под эффективностью удаления биоткани $\langle \mathcal{E} \rangle$ в данном случае понималось отношение объёма микрократера к энергии, затраченной на его формирование.

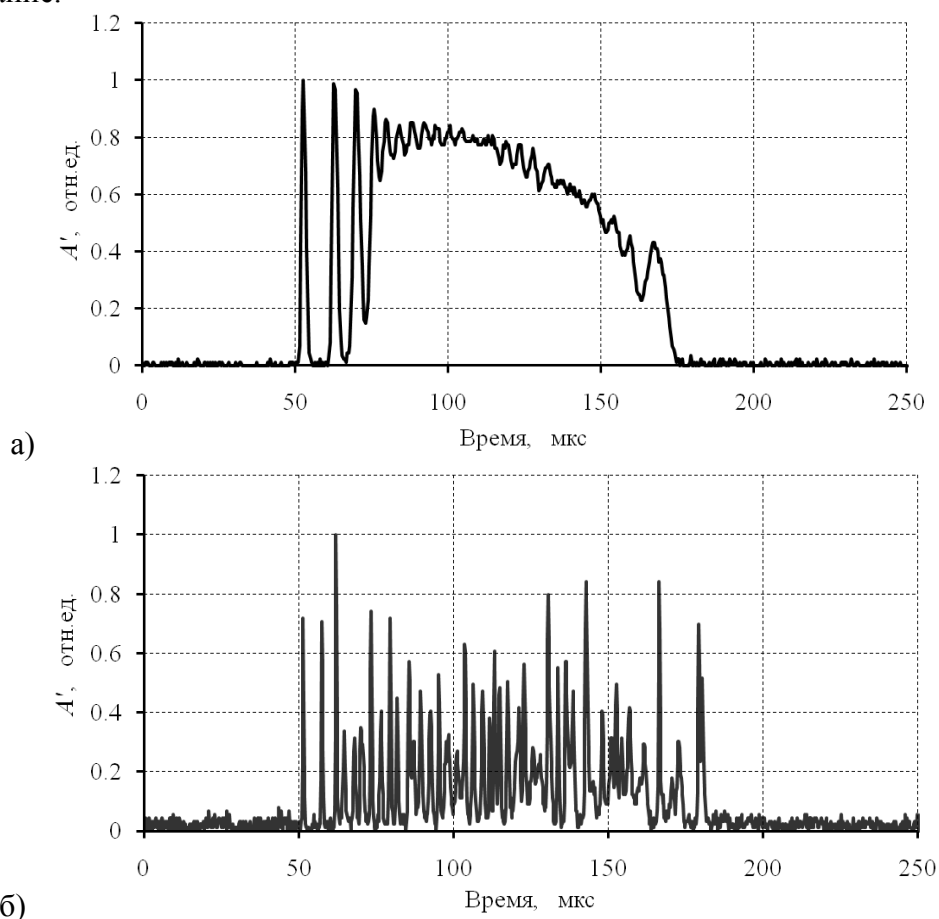


Рис. 1 Осциллограммы импульсов YAG: Ег (а) и YLF: Ег (б) лазеров

На поверхности дентина создавались текстуры с расстоянием между центрами микрократеров 100 мкм. Каждая текстура состояла из 100 элементов (микрократеров) и занимала площадь порядка 1 мм².

Результаты и обсуждения

Энергии ~ 1 мДж ($\Phi_0 - 9.8$ Дж/см²) импульса YLF: Ег лазера оказалось недостаточно для разрушения эмали, поэтому дальнейшее сравнение мы проводили для импульсов YLF: Ег лазера с энергией ~ 2 мДж и импульсов YAG: Ег с энергией ~ 1 мДж. Форма создаваемых в твёрдых тканях зуба под действием одиночных импульсов YAG: Ег или YLF: Ег лазеров микрократеров была различной. Внешний вид микрократеров в эмали и дентине представлен на рис. 2, 3. Карбонизация тканей не наблюдалась при использовании излучения обоих лазеров.

При расчёте объёма микрократера мы учитывали его форму. В исследовании мы зафиксировали две характерные формы микрократеров: полусфера (рис. 4а) и усечённый

конус (рис. 4б). Форма кратера в виде полусферы наблюдалась для микрократеров, созданных излучением YAG: Er лазера, а в виде усечённого конуса – для YLF: Er лазера.

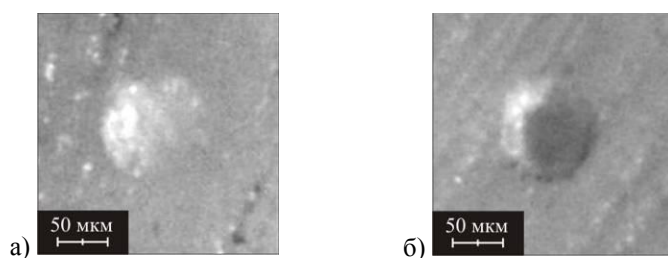


Рис. 2 Внешний вид микрократеров, сформированных в эмали (а) и дентине (б) одиночным импульсом YAG: Er лазера с энергией $E_p \sim 1$ мДж, плотностью энергии $\Phi_0 \sim 8.6$ Дж/см².

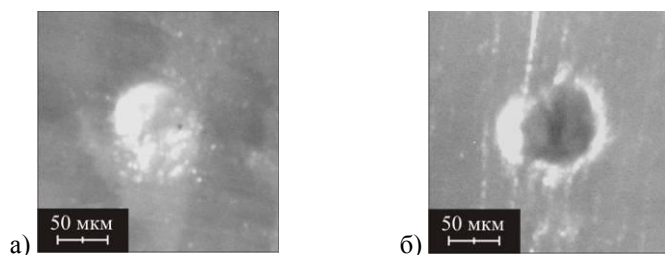


Рис. 3 Внешний вид микрократеров, сформированных в эмали (а) и дентине (б) одиночным импульсом YLF: Er лазера с энергией $E_p \sim 2$ мДж, плотностью энергии $\Phi_0 \sim 19.6$ Дж/см².

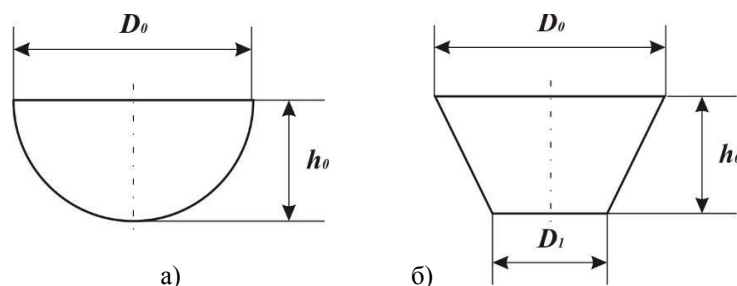


Рис. 4. Схема аппроксимации формы микрократеров геометрическими фигурами: сфера (а) и усечённый конус (б).

Мы предполагали, что микрократер представляет собой тело вращения образованное за счёт вращения вокруг оси перпендикулярной поверхности обрабатываемой биоткани и проходящей через центр окружности с диаметром D_0 . Для микрократеров, имеющих форму полусферы, объём $V_{nc} = \frac{1}{12} \cdot \pi D_0^3$. Для микрократеров,

имеющих форму усечённого конуса объём $V_{ук} = \frac{1}{12} \cdot \pi h_0 (D_0^2 + D_0 D_1 + D_1^2)$.

На рис. 5. приведены результаты измерения геометрических параметров микрократеров в эмали и дентине. На рис. 6. представлены результаты расчёта объёма микрократеров и эффективности удаления биоткани.

Таким образом, при формировании микрократеров излучением YAG: Er лазера в эмали: $D_0 = 99 \pm 3$ мкм, $h_0 = 45 \pm 8$ мкм, $V_0 = (24 \pm 8) \times 10^{-5}$ мм³, $\langle \mathcal{E} \rangle = 240 \pm 80$ мм³/кДж; в дентине: $D_0 = 101 \pm 1$ мкм, $h_0 = 46 \pm 4$ мкм, $V_0 = (27 \pm 7) \times 10^{-5}$ мм³, $\langle \mathcal{E} \rangle = 266 \pm 61$ мм³/кДж. При

формировании микрократеров излучением YLF: Er лазера в эмали: $D_0=105\pm 4$ мкм, $h_0=42\pm 4$ мкм, $V_0=(23\pm 5)\times 10^{-5}$ мм³, $\langle \mathcal{E} \rangle = 118\pm 20$ мм³/кДж; в дентине: $D_0=118\pm 2$ мкм, $h_0=49\pm 4$ мкм, $V_0=(30\pm 7)\times 10^{-5}$ мм³, $\langle \mathcal{E} \rangle = 155\pm 26$ мм³/кДж.

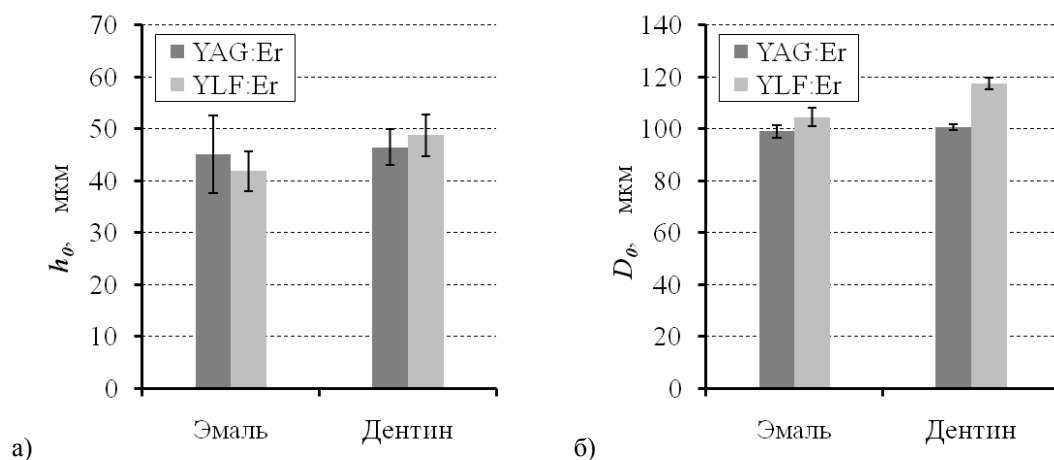


Рис. 5. Глубина h_0 (а) и диаметр D_0 (б) микрократеров в твердых тканях зуба человека, созданных излучением YAG: Er ($E_p \sim 1$ мДж) и YLF: Er ($E_p \sim 2$ мДж) лазеров.

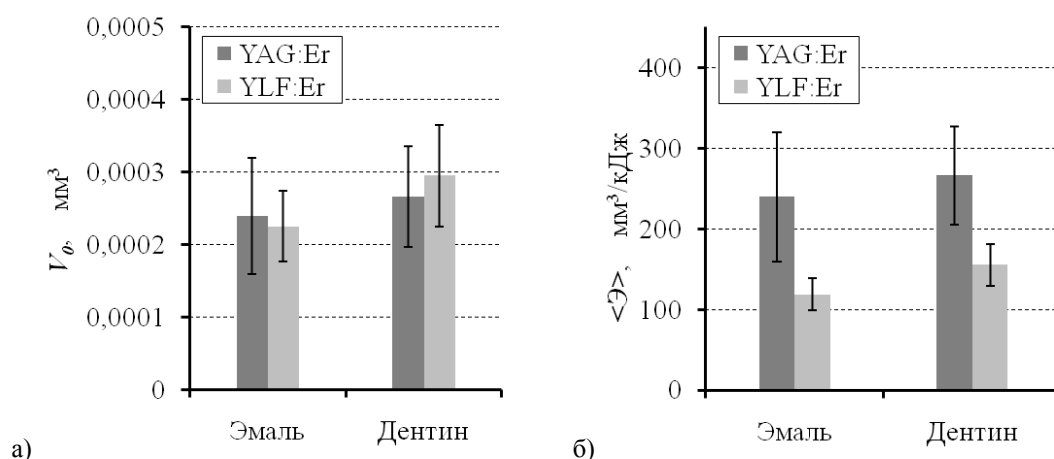


Рис. 6. Объем микрократеров V_0 (а) и эффективность удаления эмали и дентина $\langle \mathcal{E} \rangle$ (б) излучением YAG: Er ($E_p \sim 1$ мДж) и YLF: Er ($E_p \sim 2$ мДж).

Значения D_0 , h_0 и V_0 микрократеров, сформированных излучением YAG: Er лазера, отличаются от значений D_0 , h_0 и V_0 микрократеров, сформированных излучением YLF: Er лазера, не более, чем на 15%. Значение эффективности удаления эмали излучением YLF: Er лазера в 2 раза меньше значения эффективности удаления эмали для YAG: Er лазера. Значение эффективности удаления дентина излучением YLF: Er лазера в 1.7 раза меньше значения эффективности удаления дентина для YAG: Er лазера. Такое различие, по-видимому, обусловлено различными коэффициентами поглощения и порогами разрушения тканей на длинах волн 2.66 и 2.94 мкм.

Эффективность удаления твердых тканей зуба можно оценить в рамках так называемой "blow-off" модели абляции. "Blow-off" модель была впервые разработана для описания абляции полимеров УФ-излучением, она так же используется и для описания абляции биотканей [15].

$$\eta_r = \frac{\rho}{\mu_a \Phi_0} \cdot \ln \left(\frac{\Phi_0}{\Phi_{th}} \right) \quad (1),$$

где: ρ – плотность ткани; μ_a – коэффициент поглощения ткани; Φ_0 – плотность энергии падающего излучения; Φ_{th} – пороговое значение плотности энергии.

В работах [16 – 27] величина порога разрушения дентина зуба человека излучением YAG: Er лазера колеблется в диапазоне от 0.6 до 10 Дж/см². В [19] порог разрушения дентина для излучения YLF: Er лазера определен только для длины волны 2.81 мкм и составил ~2 Дж/см². Данных о величине порога лазерного разрушения дентина для $\lambda=2.66$ мкм мы не обнаружили. В связи с этим, нами в эксперименте был определен порог разрушения дентина для YAG: Er как 2.4 Дж/см² (этот результат сопоставим с 2.8 Дж/см² [26]), для YLF: Er лазера ($\lambda=2.66$ мкм) как 10.5 Дж/см².

Расчёт эффективности удаления в соответствии с (1), для дентина, проводился с учётом следующих параметров: $\rho=1.96$ г/см³ [28]; $\mu_a=2000$ см⁻¹ ($\lambda=2.94$ мкм) [29], и 810 см⁻¹ ($\lambda=2.66$ мкм) [2]; $\Phi_0=8.6$ Дж/см² ($\lambda=2.94$ мкм), и 19.6 Дж/см² ($\lambda=2.66$ мкм); $\Phi_{th}=2.4$ Дж/см² ($\lambda=2.94$ мкм), и 10.5 Дж/см² ($\lambda=2.66$ мкм). В результате расчёта мы получили, что эффективность удаления дентина излучением YAG: Er лазера в 1.9 раза превышает эффективность удаления дентина излучением YLF: Er лазера, что удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

На рис. 7. представлен внешний вид текстур, созданных в дентине излучением YAG: Er и YLF: Er лазеров. Для создания текстур мы использовали одиночные лазерные импульсы YAG: Er с энергией ~1 мДж и одиночные лазерные импульсы YLF: Er с энергией ~2 мДж, следующие друг за другом с частотой ~1 Гц.

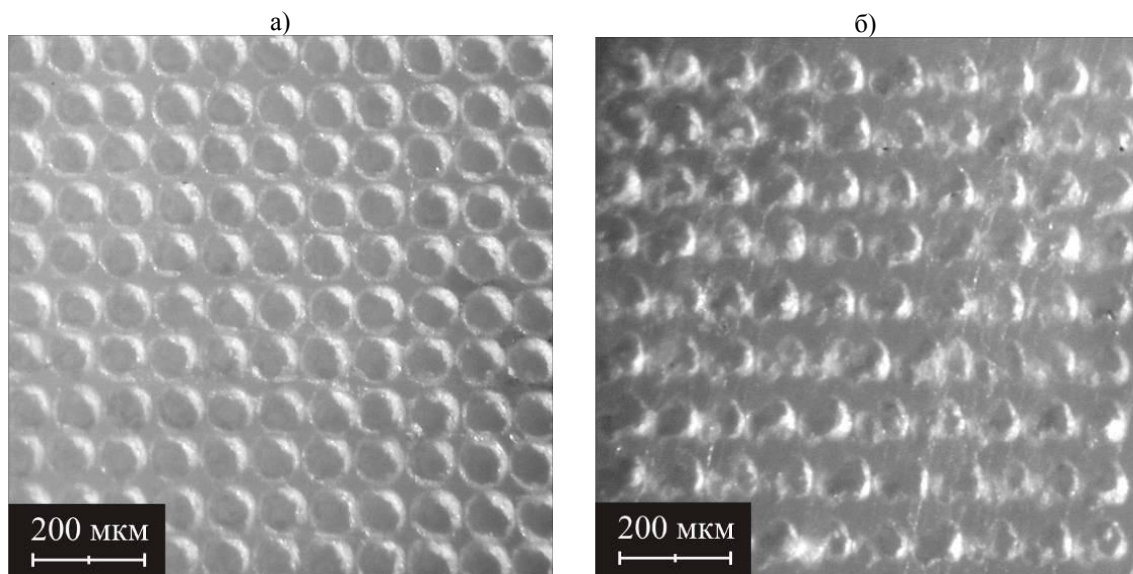


Рис. 7. Внешний вид текстур, сформированных в дентине излучением YAG: Er (а) и YLF: Er (б) лазеров.

Видно, что при помощи излучения YLF: Er лазера возможно создание текстур. Созданная текстура отличается от текстуры, созданной излучением YAG: Er лазера. Микрократеры, созданные излучением YAG: Er лазера, имеют круглую форму, с чёткими ровными краями. Микрократеры, созданные излучением YLF: Er лазера, имеют эллиптическую форму, причём большая ось эллипса ориентирована под углом порядка 45 градусов к оси, вдоль которой создается текстура. Края этих кратеров неровные, что может быть связано с неравномерным распределением энергии в поперечном сечении лазерного пучка и более низкой эффективностью удаления твёрдых тканей зуба.

Заклучение

Проведено сравнительное исследование геометрических параметров, объёма микрократеров и эффективности удаления твёрдых тканей зуба излучением YAG:Er ($\lambda=2.94\text{мкм}$) и YLF:Er ($\lambda=2.66\text{мкм}$) лазеров. В эксперименте было показано, что значения геометрических параметров и объёма микрократеров, сформированных излучением YAG:Er ($E_p \sim 1\text{ мДж}$) и YLF:Er ($E_p \sim 2\text{ мДж}$) лазеров, отличаются друг от друга не более, чем на 15%. Впервые экспериментально определена эффективность удаления эмали и дентина излучением YLF:Er лазера с длиной волны 2.66 мкм. Эффективность удаления твёрдых тканей зуба излучением YLF:Er лазера практически в 2 раза меньше эффективности их удаления излучением YAG:Er лазера. Данное различие объясняется различными коэффициентами поглощения и порогами разрушения тканей. Для дентина на длине волны 2.66 мкм порог лазерного разрушения, измеренный в настоящей работе, составляет 10.5 Дж/см^2 , а коэффициент поглощения по данным [2] равен 810 см^{-1} . Для дентина на длине волны 2.94 мкм порог лазерного разрушения, измеренный в настоящей работе, составляет 2.4 Дж/см^2 , а коэффициент поглощения по данным [29] равен 2000 см^{-1} . На поверхности эмали и дентина созданы текстуры с расстоянием между центрами микрократеров 100 мкм.

Список литературы

1. Coluzzi D.J., Convissar R.A. Atlas of laser applications in dentistry. Quintessence book, 2007, 220 p.
2. Беликов А.В., Скрипник А.В., Шатилова К.В. // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 2. С. 1297–1302
3. Berlien H.-P. and Müller G.J. Applied Laser Medicine. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003, 740 p.
4. Dunn W.J., Davis J.T., Bush A.C. // Dental materials. 2005. V. 21. P.616–624
5. Eguro T., Maeda T., Ishizaka Y. et al. // International Congress Series. 2003. V. 1248. P.157–159
6. Senawongse P., Sattabanasuk V., Shimada Y., et al. // International Congress Series. 2003. V. 1248. P.167–170
7. La W.-H. // International Congress Series. 2003. V. 1248. P.51–59
8. Sousa-Neto M.D., Silva Coelho F.I., Marchesan M.A., et al. // International Endodontic Journal. 2005. V. 38. P.866–870
9. Burnett L.H., Conceicao E.N., Pelinos J. E., and Eduardo C.D.P. // Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery. 2004. V. 19. № 4. P.199–202
10. Gardner A.K., Staninec M., Fried D. // Proc. of SPIE. 2005. V. 5687. P.144–150
11. Le C.Q., Staninec M., Fried D. // SPIE. 2005. V. 5687. P.151–156
12. Rechmann P., Goldin D.S., Henning T. // SPIE. 1998. V. 3248. P.62–68
13. Беликов А.В., Пушкарёва А.Е., Скрипник А.В. и др. // Изв. Вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 4. С. 52–56
14. Иночкин М.В., Назаров В.В., Сачков Д.Ю. и др. // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 7. С. 8–13
15. Vogel A., Venugopalan V. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 2. P.577–644
16. Majaron B., Sustercic D., Lukac M., et al. // Appl. Phys. 1998. V. 66. P.479–487
17. Rechmann P., Hennig T., Hoff U.V.D., Kaufmann R. // SPIE. 1993. V. 1880. P.235–239
18. Rechmann P., Hennig T. // SPIE. 1994. V. 2327. P.64–69
19. Belikov A.V., Erofeev A.V., Shumilin V.V., Tkachuk A.M. // SPIE. 1993. V. 2080. P.60–67
20. Altshuler G.B., Belikov A.V., Erofeev A.V. // SPIE. 1994. V. 2128. P.273–281
21. Apel C., Franzen R., Meister J., et al. // Lasers Med Sci. 2002. V. 17. P.253–257
22. Apel C., Meister J., Ioanal R.S., et al. // Lasers Med Sci. 2002. V. 17. P.246–252
23. Meister J., Apel C., Franzen R., Gutknecht N. // Lasers Med Sci. 2003. V. 18. P.112–118
24. Li Z.-Z., Code J.E., Van De Merwe W.P. // Lasers in Surgery and Medicine. 1992. V. 12. P.625–630
25. Wannop N.M., Dickinson M.R., and King T.A. // SPIE. 1993. V. 2080. P.33–43
26. Hibst R., Keller U. // SPIE. 1993. V. 1880. P.156–162
27. Hibst R., Keller U. // SPIE. 1994. V. 2327. P.76–86
28. Brown W.S., Dewey W.A., Jacobs H.R. // Journal of Dental Research. 1970. V. 49. P.752–755
29. Hibst R., Keller U. // Lasers in surgery and medicine. 1989. V. 9. P.338–344

Разрешающая способность оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов крови человека, усиленной ультразвуком

В. А. Дубровский, А. А. Долмашкин

В работе показана возможность применения метода цифровой фотографии для регистрации реакции агглютинации эритроцитов человека *in vitro.*, усиленной ультразвуковой стоячей волной. Анализ распределения величин яркости цифровых фотографий по глубине кюветы с раствором «кровь–изогемагглютинирующая сыворотка» позволил выбрать зону математической обработки, в которой разрешающая способность метода максимальна. Для избранной зоны проведен анализ влияния особенностей пробоподготовки на величину разрешающей способности регистрации реакции агглютинации эритроцитов. Результаты могут быть использованы при разработке оптического метода и устройства с ультразвуковым усилением агглютинации эритроцитов для определения групповой принадлежности крови человека.

Введение

Реакция агглютинации эритроцитов является основой в определении групповой принадлежности крови человека, т.е. в определении совместимости крови донора по отношению к реципиенту. Под разрешающей способностью оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов понимаем отношение двух фотосигналов: сигнал фотоприемника при положительной реакции агглютинации (исследуемая кровь иммунологически соответствует группе сыворотки – эритроцитарные агглютинаты формируются) к аналогичному сигналу при отрицательной реакции (сыворотка не адекватна группе тестируемой крови, агглютинаты отсутствуют). Естественно, увеличение разрешающей способности увеличивает достоверность, надежность в определении группы крови. Заметим, что ошибка в определении группы крови, в том числе и инструментальным образом, абсолютно недопустима, т.к. при переливании крови пациенту это может привести к летальному исходу.

Определение группы крови по системе АВ0 и системе Rh широчайшим образом используется в медицинской практике. Например, в США выполняется порядка 150 – 200 миллионов тестов такого вида ежегодно [1]. При такой частоте проведения исследований на групповую принадлежность проб крови, естественно, требует автоматизации процесса. Первая попытка создания автомата для определения группы крови основывалась на проточном методе, была предпринята в 1967 г. [2,3]. Этот метод хорошо себя зарекомендовал, многие годы прибор AutoAnalyzer, а затем AutoGrouper 16-C (фирма Technicon, США) использовался в медицинской практике [2,3]. И сегодня предпринимаются усилия, направленные на совершенствование проточного метода типирования крови, поиск иных смежных задач, которые могли бы решаться этим методом [4-10].

Другой подход к созданию приборов для определений группы крови – статический, когда поток исследуемого раствора смеси «кровь–сыворотка» не создается, а исследуемая жидкость размещается в пробирке, кювете, плашке и т.д. Можно считать, что статические приборы для определения группы крови начали свою историю с 1973, когда была начата разработка прибора Groupamatic (Centre National de Transfusion, Франция) [11,12]. Следует также выделить разработку фирмы Olympus (Япония), которая в 1980-х в своей разработке впервые использовала технологию микроплашек [1]. Различным аспектам методик, приборов и разработок статических определителей группы крови посвящены [13-16] В приборах для определения группы крови статического типа регистрация реакции агглютинации и ее результата основана на различных физических явлениях и методах, например, фотометрический метод, нефелометрический, флуоресцентный, спектроскопический методы и др. При этом, как правило, регистрация и обработка результатов велась аналоговым образом. К подобным работам следует отнести [17-20], в которых регистрация реакции агглютинации производилась оптически, а повышение

разрешающей способности достигалось не только оптическими средствами, но и применением ультразвука.

Прибор PK7200 Automated Microplate System фирмы Olympus Diagnostics следует выделить специально, т.к. на наш взгляд, это первая разработка определителя группы крови, в которой применен принцип цифровой фотографии с обработкой результата методом распознавания образов [11]. Метод цифровой фотографии особенно привлекателен своей новизной, возможностью оцифровки результатов с последующей их математической обработкой, возможностью запоминания и документирования. В [21] также обсуждается возможность применения принципа цифровой фотографии, но с одновременным действием на исследуемый раствор смеси «кровь-сыворотка» ультразвуком.

Цель настоящей работы анализ влияния условий эксперимента и особенностей пробоподготовки на величину разрешающей способности оптического метода регистрации усиленного ультразвуком процесса агглютинации эритроцитов с использованием цифровой фотографии.

Объект исследования и техника эксперимента

Объектом исследования была донорская кровь второй (A(II) и третьей B(III) групп в сочетаниях с изогемагглютинирующими сыворотками (A_{β} (II) и B_{α} (III)). Заметим, что кровь, например, A(II) группы не агглютинирует с сывороткой, соответствующей 2-ой группе крови A_{β} (II) – отрицательная реакция. В то же время сочетание «кровь A(II) и сыворотка B_{α} (III)» приводит к комплексообразованию – положительная реакция агглютинации. Подобным же образом взаимодействует кровь третьей группы B(III) с используемыми сыворотками A_{β} (II) и B_{α} (III).

Сыворотка растворялась стандартным физиологическим раствором, а затем добавлялась порция исследуемой крови. Соотношение «кровь/сыворотка» варьировалось в пределах 1:100 до 1:2., а степень разведения смеси «кровь-сыворотка» изменялась от 1:100 до 1:10.

Далее раствор помещался на пьезокерамический преобразователь и подвергался ультразвуковому облучению в течение 1 мин. Частота генератора составляла 2.25 МГц, а его выходная мощность была не более 1 Вт. Отметим, что при таких условиях гемолиз (разрушение) эритроцитов отсутствовал.

В работах [17-20] было показано, что во время облучения ультразвуком в кювете с исследуемым раствором «кровь-сыворотка» образовывалась стоячая УЗ волна, которая приводила к расслоению эритроцитов и эритроцитарных комплексов с их группировкой в области узлов стоячей волны. Сближение эритроцитов в узловых зонах увеличивало вероятность их иммунного взаимодействия и, следовательно, увеличивало скорость реакции агглютинации. Кроме того, ультразвуковое действие увеличивало размеры эритроцитарных комплексов, а, следовательно, ускоряло процесс их седиментации после выключения УЗ поля (положительная реакция). В то же время, экспериментально было показано, что в случае отрицательной реакции эритроциты образовывали агрегаты, которые, однако, быстро рассыпались при выключении ультразвука, а исследуемая жидкость представляла собой взвесь эритроцитов. Отношение двух фотоэлектрических сигналов характерные для положительной и отрицательной реакций принималось за величину разрешающей способности метода регистрации процесса агглютинации. Этот параметр существенно зависит от выбора области зондирования кюветы с исследуемой жидкостью световым лучом. Поэтому одной из задач настоящей работы являлось экспериментальное определение положения этой области. С этой целью была собрана оптическая схема, представленная на рис.1.

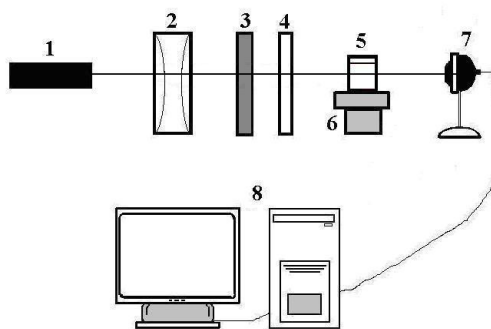


Рис. 1 Оптическая схема экспериментальной установки

Оптическая схема состояла из He-Ne лазера (1), телескопической системы (2), нейтрального светофильтра (3), оптической щели (4), кюветы (5), расположенной на ультразвуковом вибраторе (6) и цифровой фотокамеры (7), подключенной к ПК (8). Такая схема позволяла определять коэффициент пропускания T смеси «раствор крови - изогемагглютинирующая сыворотка» по всей глубине кюветы и, тем самым, оценивать распределение эритроцитов и их комплексов в процессе их седиментации после выключения ультразвука. Кроме того, эти измерения позволили определить оптимальное положение лазерного зондирующего луча, при котором разрешающая способность максимальна. Типичные фотографии светового потока, прошедшего через исследуемый раствор для положительной и отрицательной реакций агглютинации приведены на рис.2 а,б. Засветка в виде полоски соответствует размеру оптической щели; прямоугольниками показаны зоны, выбранные для статистической обработки экспериментальных результатов; седиментация эритроцитов и их комплексов происходит в вертикальном направлении вниз, в том числе и вдоль полоски засветки рис.2а,б.

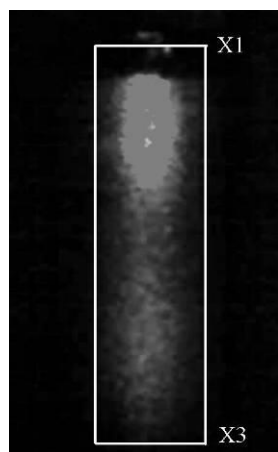


Рис. 2а. Фото светового луча – положительная реакция агглютинации

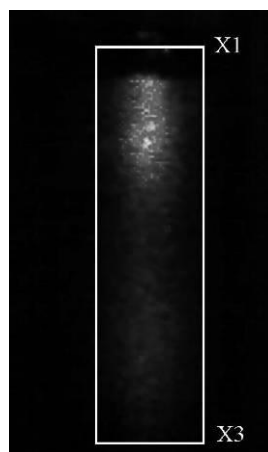


Рис. 2б. Фото светового луча – отрицательная реакция агглютинации

Эксперименты с кровью (рис.1) предварялись проверкой линейности световой характеристики фотокамеры (оптическая схема такой проверки в статье не приводится). Экспериментально было показано, что при значениях яркости B от 0 до 120 единиц характеристику фотокамеры можно полагать линейной, далее до 255 наблюдалась явная нелинейность ее характеристики. Зависимость яркости B регистрируемой фотокамерой от мощности светового потока P определялась с помощью калиброванного фотоприемника “Newport Power Meter 1815-c” путем расположения на пути луча стандартных нейтральных светофильтров НС и фотографирования испытуемой камерой светового пятна с последующей оцифровкой результата. При этом коэффициент пропускания T светофильтров НС оценивался в красной области спектра, с учетом длины волны

используемого в экспериментах с кровью He-Ne лазера. После оцифровки изображений полученная световая характеристика фотокамеры $V(P)$ аппроксимировалась полиномом третьей степени $V=4 \cdot 10^{-6}P^3 - 4.2 \cdot 10^{-3}P^2 + 1.5P$. Найденная функция преобразовывалась в зависимость $P(V)$, которая в дальнейшем служила калибровочной кривой $P=5 \cdot 10^{-5}V^3 - 7.6 \cdot 10^{-3}V^2 + V$ – результаты дальнейших измерений обрабатывались математически с учетом этой зависимости.

Результаты и их обсуждение

Разрешающая способность метода регистрации реакции агглютинации существенно зависит от выбора области зондирования исследуемой жидкости лазерным лучом. На рис.3 представлена зависимость коэффициент пропускания T раствора смеси «кровь-сыворотка» от координаты слоя жидкости на разных ее глубинах для положительной и отрицательной реакций при степени разведения смеси физраствором 2:5.

Координаты $X1=0,2$ см и $X3=1,5$ см соответствуют вертикальным координатам прямоугольников, отмеченных на рис. 2а,б. «Изрезанность» кривых связана с некоторой неравномерностью распределения плотности зондирующего потока в поперечном его сечении, а также определенной хаотичностью распределения эритроцитов и их комплексов в кювете. Из рис.3 видно, что наибольшее отличие коэффициентов пропускания для положительной и отрицательной реакций агглютинации лежит на глубине исследуемой жидкости в анализируемой зоне в пределах от $X2=0,8$ см до $X3=1,5$ см. В этих пределах серыми линиями указаны средние значения коэффициентов пропускания. Легко видеть, что средний коэффициент пропускания $T1$ для положительной реакции выше того же параметра $T2$ для отрицательной реакции примерно в 80 раз. Эта величина $K=T1/T2$ и есть разрешающая способность метода в данной его реализации, она показывает насколько эти две реакции отличимы друг от друга. Из этого же рис.3 видно, что для получения максимального разрешения область оптического зондирования кюветы должна быть примерно на глубине 0,8 см относительно мениска исследуемой жидкости (координаты мениска $X0$ на рис.3 не указаны, отметим лишь $X0 < X1=0,2$ см).

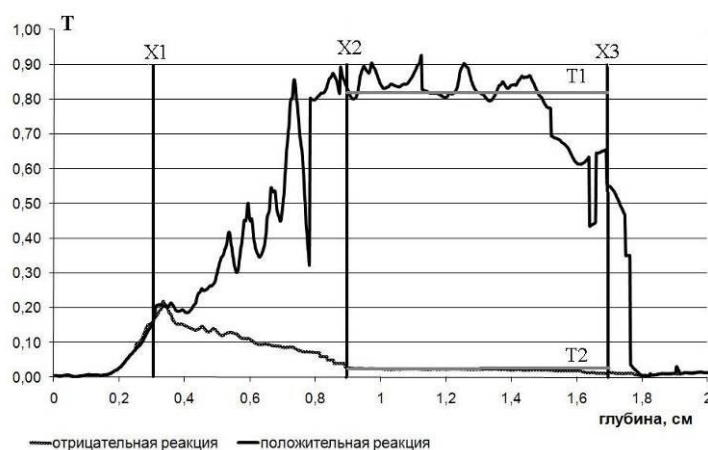


Рис. 3 Оптический коэффициент пропускания раствора смеси «кровь-сыворотка».

Другим способом повышения разрешающей способности рассматриваемого метода является отработка вопросов пробоподготовки. На рис.4 представлена зависимость величины разрешения K от времени инкубации раствора смеси «кровь-сыворотка» $t_{инк}$ при варьировании степени разведения смеси физраствором от 1:100 до 1:10. Отметим, что время инкубации – это время от момента выключения ультразвука (начало процесса седиментации эритроцитов и комплексов) до момента фотографирования биообъекта. Пределы варьирования степенью разведения и временем инкубации продиктованы ранее

выполненными работами [17-20], а соотношение «кровь-сыворотка» составляло 1:10, что соответствует общепринятым медицинским нормам при определении группы крови. Из рис.4 видно, разрешающая способность возрастает до 70–90 секунды, а затем при определенных разведениях снижается. Такое поведение графиков можно трактовать следующим образом.

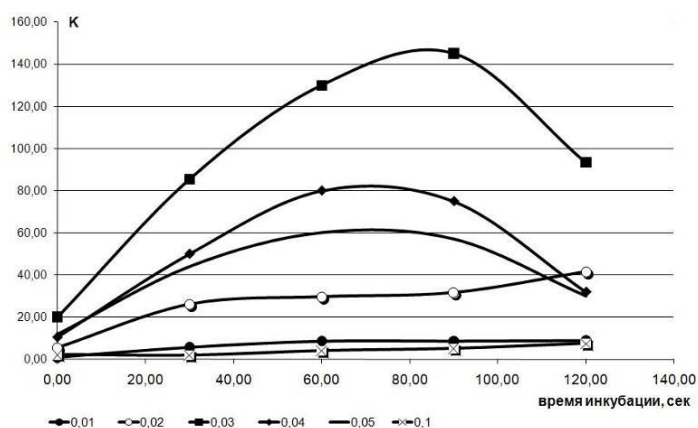


Рис. 4 Зависимость разрешающей способности метода от времени инкубации раствора смеси «кровь-сыворотка» для соотношений «кровь/физраствор» равных 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 и 0,1

Увеличение времени инкубации для положительной реакции приводит к большему просветлению раствора смеси, т.е. возрастанию величины T1, в то время как величина T2 практически не меняется – «свободные» эритроциты оседают медленно. В результате значение K увеличивается. Однако, к 70-90 секунде основная масса крупных иммунных эритроцитарных комплексов уже осела, поэтому с этого момента величина T1 стабилизируется, а разрешение K практически не меняется. Однако, при больших временах инкубации «свободные» эритроциты и их агрегаты заметно седиментируют, величина T2 возрастает, а разрешение K снижается.

Рис. 5, основанный на результатах рис.4, демонстрирует оптимальное значение степени разведения смеси «кровь-сыворотка» для разных времен инкубации биообъекта. Из рис. 5 видно, что величина разрешения K существенно зависит от особенностей пробоподготовки, для условий эксперимента оптимальным уровнем разведения оказалась величина порядка 1:30, что близко к результатам [17-20], но полученным аналоговым, не цифровым образом.

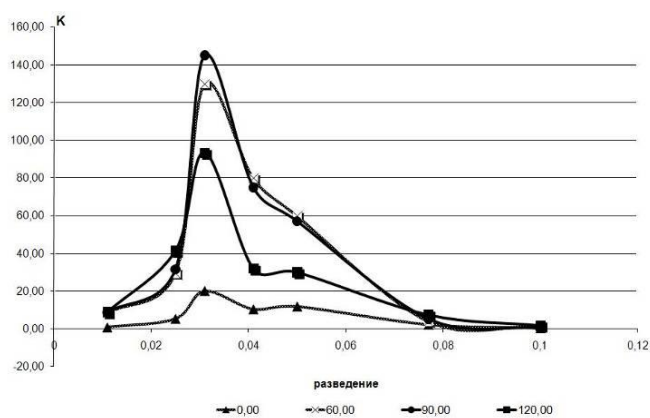


Рис. 5 Оптимальные значения разведения смеси «кровь-сыворотка» для времен инкубации 0 с, 60 с, 90 с и 120 с

Выше отмечалось, что при «ручном» определении группы крови общепринятое соотношение «кровь/сыворотка» составляет 1:10. Однако, для инструментального типирования крови это соотношение нуждается в проверке. С этой целью получена зависимость величины разрешающей способности K от времени инкубации образца $t_{инк}$, при этом соотношение «кровь/сыворотка» выступало как параметр, а степень разведения исследуемой смеси составила 1:50 (рис.6).

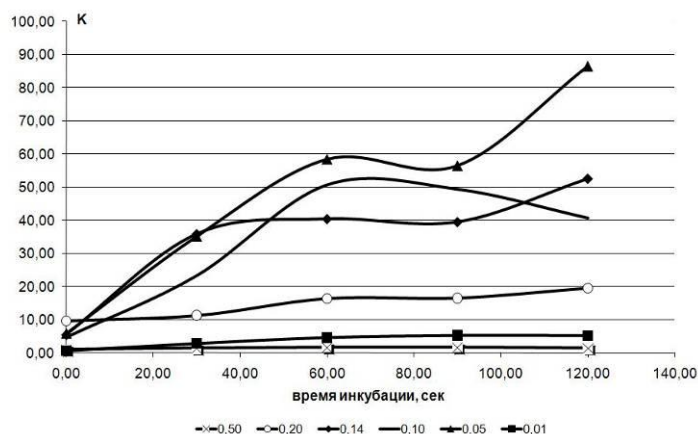


Рис. 6 Зависимость разрешающей способности метода от времени инкубации раствора смеси «кровь-сыворотка» для величин соотношения «кровь/сыворотка» 0,50, 0,20, 0,14 0,10, 0,05 и 0,01

Рис.7 получен на основании результатов рис.6 демонстрирует оптимальное значение соотношения кровь-сыворотка для разных времен инкубации биообъекта. Из рис. 7 видно, что оптимальным соотношением «кровь/сыворотка» является действительно величина порядка 1:10, однако, подбор этого соотношения может дать существенный выигрыш в величине разрешающей способности регистрации реакции агглютинации.

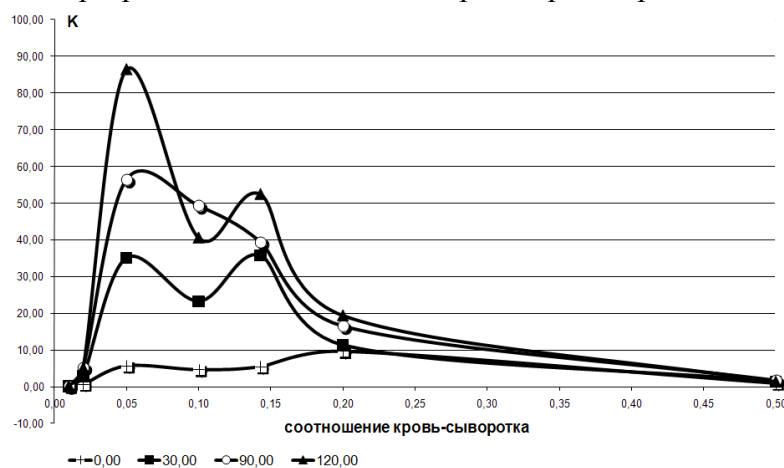


Рис. 7 Зависимость разрешающей способности метода от величины соотношения «кровь/сыворотка» для времен инкубации раствора 0 с, 30 с, 90 с и 120 с

Заключение

Экспериментально показано:

- метод цифровой фотографии применим для регистрации процесса агглютинации эритроцитов, усиленного ультразвуком; способен достичь значительных уровней разрешающей способности метода;

- подбор расположения зондируемой области тестируемого образца, а также техники пробоподготовки позволяет существенно повысить разрешающую способность оптического метода регистрации реакции агглютинации.

Результаты исследования могут быть использованы при разработке прибора для определения группы крови на основе акусто-оптического метода с использованием цифровой фотографии.

Список литературы

1. Vyas, et al. Simultaneous human ABO and RH(D) blood typing ar antibody screening by flow cytometry. United States Patent 5,776,711 July 7, 1998.
2. Sturgeon P.// Immunohematology. 2001. V.17. P.4
3. Blood Policy and Technology (Washington, DC: U.S. Congress of Technology Assessment, OTA-H-260, January 1985)
4. Tatsumi N., Tsuda I., Inoue K. // Clin. Lab. Haematol. 1989. V.11. N.2. P.123-130
5. Murai J., Naka K., Shimojo N., // Clin Chim Acta. 1994. V. 226. N.1. P.21-28
6. Muranyi et al., Blood typing apparatus, United States Patent 4533638, US Patent Issued on August 6, 1985
7. Tatsumi N., Tsuda I., Inoue K. // Clin. Lab. Haematol. 1989. V.11. N.2. P.130
8. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В. и др. // Цитология. 1999. Т.41. №1. С.104-108
9. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В., Балаев А.Э. //Приборы и техника эксперимента. 1999. Т.42. №2. С.111-115
10. Doubrovski V.A., Osin A.B., Milovanov S.E. // Proc. SPIE “Basic applications of lasers, Qualification and localization using diffused photon in highly scattered media”. 1993. V.2082. P.12
11. Anthony Steven R. A Simplified Visible/Near-Infrared Spectrophotometric Approach to Blood Typing for Automated Transfusion Safety, a thesis presented to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2005.
12. Lambert Jeremy Brandon, A miniaturized device for blood typing using a simplified spectrophotometric approach, a thesis submitted to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2006
13. Moncharmont P., Plantier A., Chirat V., Rigal D. // Immunohematology. 2003. V.19. N.2. P.54-56
14. Mintz P.D., Anderson G., Barasso C., Sorenson E. // Immunohematology.1994. V.10. N.2. P.60-63
15. Goldfinger ,et al., United States Patent 4650662, US Patent Issued on March 17, 1987
16. Battrell C. Frederick, et al., United States Patent, Patent application number: 20100112723, Publication date: 05/06/2010
17. Doubrovski V.A., Kirichouk V.F., Scherbakova I.V. // Biomedical Optics Europe94. France, Lille, 1994, p. 60.
18. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н. // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. №1. С.109.
19. Doubrovski V.A., Dvoretzki K.N. // Ultrasound in Medicine & Biology. 2000. V. 26. № 4. p. 655.
20. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Балаев А.Э. // Акустический журнал. 2004. Т. 50. № 2. С. 184.
21. Дубровский В. А. , Долмашкин А. А. // Опт. и спектр. 2010. Т.109. №2. С. 1346-1350

Изучение характеристик иммунных эритроцитарных комплексов надосадочной жидкости проточным методом

Ю.А. Ганилова, В.А. Дубровский

Экспериментально получены видеоролики потоков надосадочной жидкости эритроцитов, подвергнутых действию сывороток либо иммунологически не соответствующие данному образцу крови (отрицательная реакция агглютинации), либо иммунологически адекватной данной пробе крови (положительная реакция). Видеоролики разбивались на отдельные фотокадры, которые затем оцифровывались и обрабатывались математически. Для избранных экспериментальных условий определены средние размеры агглютинатов, их распределение по размерам и по количеству эритроцитов в них входящих. Эти параметры оценены для разных разведений исходного образца крови. Статистические оценки показывают, что экспериментально полученные распределения близки к нормальному.. Проведенные эксперименты дают представление о характеристиках агглютинатов эритроцитов, результаты предполагается использовать для разработки проточного метода определения групп крови с применением корреляционного анализа обработки результатов.

Введение

Проточный метод анализа используется для решения многих исследовательских и диагностических медицинских задач. В частности, этот метод нашел применение для инструментального определения групповой принадлежности крови донора или пациента. В основе проточных [1,-5], а также статических [6-9] методов определения групп крови могут лежать разные физические явления, например, седиментации эритроцитов и их агглютинатов (иммунных эритроцитарных комплексов), поглощения и рассеяния света, изменения спектра образцов исследуемой крови в зависимости от наличия или отсутствия агглютинатов и др. Однако, во всех случаях эти явления и процессы зависят от размеров агглютинатов, их распределения по размерам и по числу эритроцитов, входящих в иммунные эритроцитарные комплексы. Исследованию этих вопросов посвящена настоящая работа

Объект исследования и техника эксперимента

Объектом исследования являлась донорская кровь А(II) группы и изогемагглютинирующие сыворотки, соответствующие 2-ой и 3-ей группам крови ($A_{\beta}(II)$ и $B_{\alpha}(III)$). Заметим, что кровь А(II) группы не агглютинирует (не создает эритроцитарные иммунные комплексы) с сывороткой, соответствующей 2-ой группе крови $A_{\beta}(II)$ – назовем этот процесс отрицательной реакцией. В то же время сочетание крови А(II) и сыворотка $B_{\alpha}(III)$ приводит к комплексообразованию – положительная реакция агглютинации. Исследуемая кровь тщательно смешивалась с сывороткой в соотношении 1:10, что является стандартным соотношением при стандартном определении группы крови. Время первичной инкубации, т.е. время после смешивания, в течение которого смесь «кровь-сыворотка» находилась в покое, составляло 3 минуты. Затем смесь донорской крови и изогемагглютинирующей сыворотки разводилась физиологическим раствором; при этом степень разведения варьировалась: 1:100, 1:200, 1:400, 1:600, 1:800, 1:1000, 1:1200. Время вторичного инкубирования раствора составляло 5 минут, за это время седиментация (осаждение) эритроцитарных комплексов успевает произойти, а оседание одиночных эритроцитов оказывается незначительным.

Объектом наблюдения являлась надосадочная жидкость. Как в случае образования агглютинатов (иммунных эритроцитарных комплексов), так и для одиночных эритроцитов надосадочная жидкость в равных долях закачивалось в стеклянный капилляр для последующей микроскопии объекта.

Экспериментальная установка (рис.1) состояла из: микроскопа с 40-кратным коэффициентом увеличения объектива и 10-кратным коэффициентом увеличения окуляра; цифровой фотокамеры (Logitect-QuickCam), подключенной к РС., способной производить серию из 150 фотокадров за время 10 сек. Поток раствора надосадочной жидкости создавался с помощью перистальтического насоса, работавшего в импульсном режиме на частоте порядка 1 Гц. Исследуемый раствор прокачивался через капиллярную стеклянную трубку прямоугольного сечения $1740 \times 290 \mu\text{m}^2$, объем наблюдения составлял величину порядка 0.5 мм^3 .

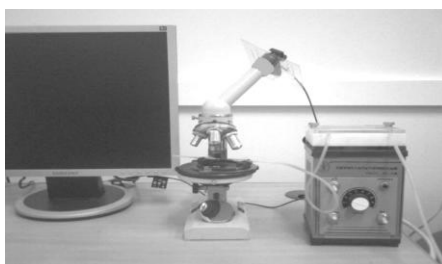


Рис. 1 Установка

Раствор эритроцитов или эритроцитов и их агглютинатов освещался световым потоком пропущенным через «зеленый» светофильтр. Движение отдельных эритроцитов или их иммунных комплексов в потоке осуществлялось на мониторе в режиме реального времени. Спектр пропускания светофильтра соответствовал спектру поглощения гемоглобина в зеленой области (рис. 2). Такой спектральный подбор должен был обеспечить максимальное визуальное отличие эритроцитов от их агглютинатов и обеспечить лучшие возможности в определении количества и размеров наблюдаемых клеток и их агрегатов.

Получаемые видеоролики движения клеток и их агрегатов разбивались на фотокадры. При определении количества эритроцитов, их иммунных комплексов, а также размеров частиц анализу подвергались лишь каждый 7-8 фотокадр из снятых 50. Это делалось для того, чтобы исключить повторный счет одних и тех же частиц, что было вполне возможно и зависело от размера поля зрения и скорости течения потока.

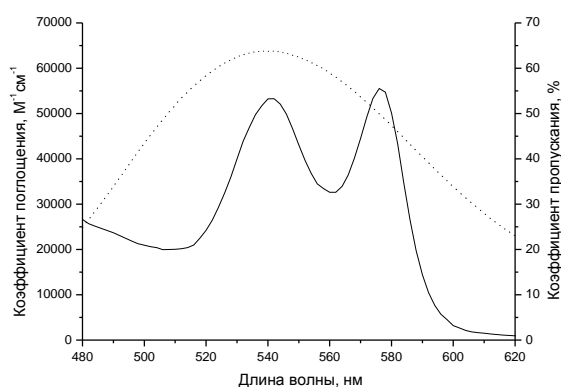


Рис. 2 Спектр светового излучения (пунктир) и спектр поглощения гемоглобина (сплошная линия)

Результаты и их обсуждение

Рис.3 демонстрирует фотокадры, соответствующие одиночным эритроцитам (отрицательная реакция агглютинации, рис.3а) и одиночным эритроцитам и их иммунным комплексам (положительная реакция, 3б). Эритроциты Э и агглютинаты А показаны стрелками. Размеры эритроцитарных комплексов (агглютинатов) определялись следующим образом.

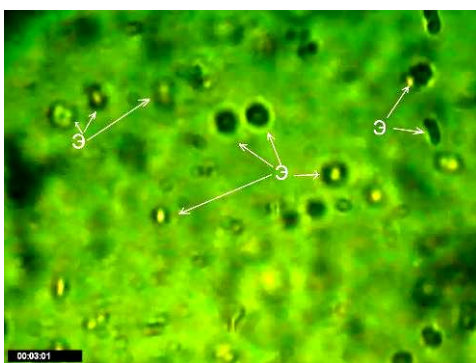


Рис. 3а Фото потока эритроцитов (реакция агглютинации отсутствует)

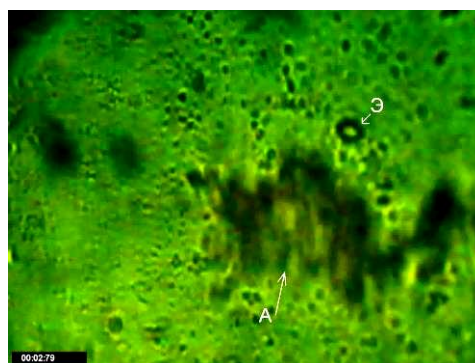


Рис.3б Фото потока эритроцитов и их иммунных комплексов (положительная реакция агглютинации)

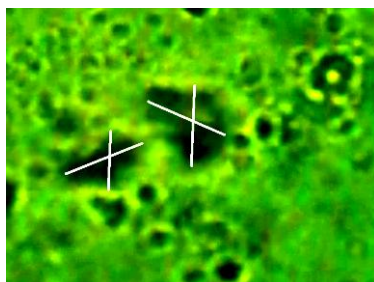


Рис.4 К определению размеров агглютинатов: линиями показаны направления, вдоль которых определялись размеры двух избранных эритроцитарных комплексов

На фотокадре выбирался анализируемый агглютинат (Рис. 4), координаты его максимальных размеров по осям X и Y определялись на мониторе РС в пикселях, а сами размеры агглютината R высчитывались:

$$R = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}$$

Далее, комплекс приближенно аппроксимировался сферой, радиус которой определялся как:

$$R_{cp} = \frac{R_1 + R_2}{2}$$

Измерения показали, что для используемых в микроскопе объектива и окуляра одному микрометру соответствует 8 пиксель. Заметим, что подобные измерения размеров агглютинатов проводились в [16,17] с той лишь разницей, что исследованию подвергались образцы, соответствующие отрицательной и положительной реакциям, но в статике, не в проточных системах.

Общее количество эритроцитарных комплексов разных размеров в зависимости от степени разведения смеси «кровь/сыворотка» перед вторым инкубированием представлено на рис. 5. Из рисунка видно, что при слабых или чрезмерных разведениях смеси общее количество образованных и регистрируемых агглютинатов не велико. В первом случае это связано с тем, что при слабых разведениях смеси за время вторичной ее инкубации большое количество крупных эритроцитарных комплексов седиментирует (оседает), во втором случае уменьшение числа агглютинатов обусловлено простым снижением их концентрации в исследуемом объеме при разведении смеси. Отметим, что максимум количества агглютинатов оказалось при разведении смеси 1:800.

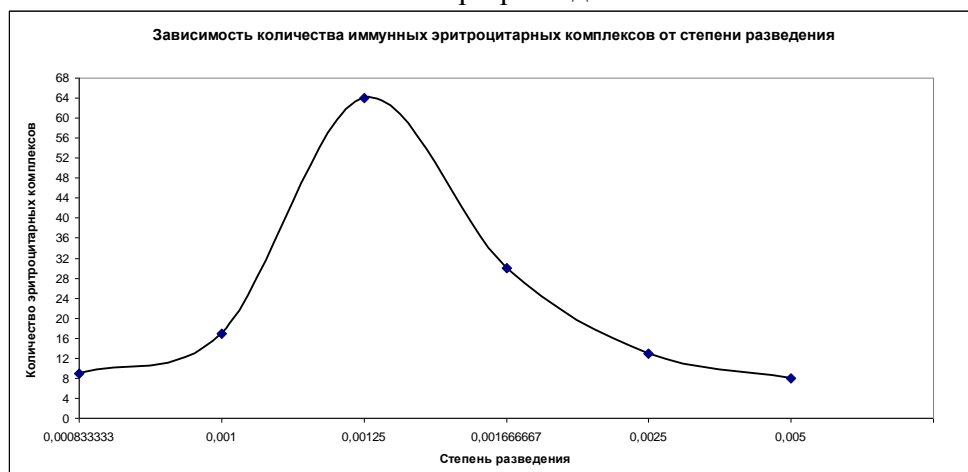


Рис.5 Зависимость общего количества зарегистрированных агглютинатов от степени разведения смеси «кровь/сыворотка» после ее вторичной инкубации

Результаты анализа распределения эритроцитарных комплексов по размерам представлены в виде гистограммы (рис. 6), здесь же приведена соответствующая аппроксимация распределения ($y = 168.36e^{-0.612x}$).

Из рис.6 видно, что наиболее вероятными являются мелкие комплексы, состоящие из 2-3 эритроцитов, однако, наблюдаются и агглютинаты, включающие в себя до 10 и более эритроцитов. Распределение количества комплексов в потоке в зависимости от их размеров описывается экспоненциальным законом. Статистически минимальные размеры агглютинатов лежат в интервале 6-10 мкм, наблюдаются также агглютинаты с размерами более 20 мкм. В [16,17] отмечается, что средние размеры агглютинатов около 10 мкм, а максимальные более 50 мкм. Экспериментально продемонстрировано, что наибольшее число иммунных эритроцитарных комплексов оказывается в надосодочной жидкости после ее вторичной инкубации при степени разведения исследуемого образца 1:600.

График на рис.7 иллюстрирует количество комплексов в зависимости от содержания эритроцитов в каждом из них. Легко видеть отмеченную выше закономерность – наибольшее количество комплексов соответствует агглютинатам из 2-3 эритроцитов, число крупных комплексов значительно ниже.

Зависимость количества агглютинатов, содержащих различное число эритроцитов, от степени разведения надосодочной жидкости приведено на рис.8. Легко видеть, что максимальное число комплексов соответствует разведению 1:800, а количество агглютинатов с большим числом эритроцитов снижается.

Заключение

Проведенные эксперименты дают представление о количестве агглютинатов при разных степенях разведения надосодочной жидкости, размерах иммунных эритроцитарных комплексов. Результаты экспериментальных исследований предполагается использовать при разработке проточного метода определения групп крови с использованием корреляционного метода анализа результатов.

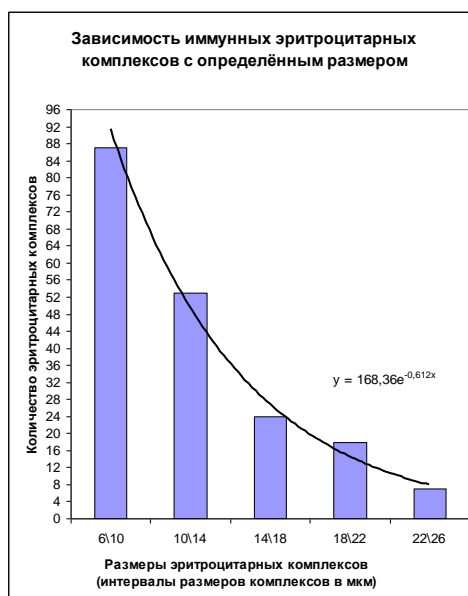


Рис.6 Гистограмма распределения эритроцитарных иммунных комплексов по размерам

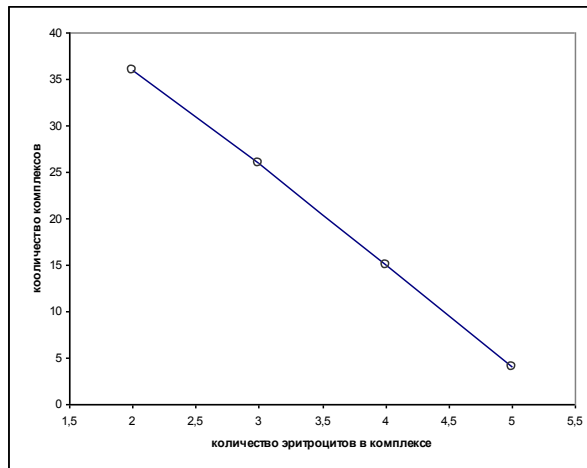


Рис. 7 Зависимость количества эритроцитарных иммунных комплексов от числа эритроцитов, входящих в комплексы.

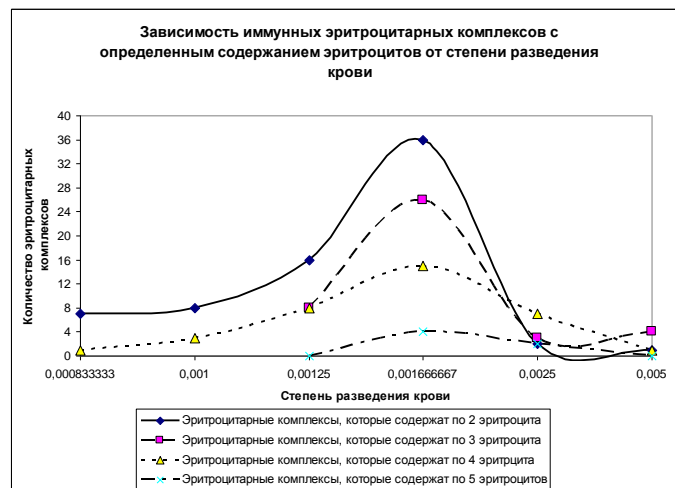


Рис.8 Зависимость количества агглютинатов от степени разведения надосадочной жидкости при различном числе эритроцитов, входящих в иммунный эритроцитарный комплекс.

Список литературы

1. Sturgeon P. // Immunohematology. 2001. V.17. P. 4
2. Blood Policy and Technology (Washington, DC: U.S. Congress of Technology Assessment, OTA-H-260, January 1985)
3. Tatsumi N., Tsuda I., Inoue K. // Clin. Lab. Haematol. 1989. V.11. N.2. P.123-130
4. Murai J., Naka K., Shimojo N., et al. // Clin Chim Acta. 1994. V.226. N.1. P.21-28
5. Vyas, Simultaneous human ABO and RH(D) blood typing or antibody screening by flow cytometry, US Patent 5776711, US Patent Issued on July 7, 1998
6. Muranyi et al., Blood typing apparatus, United States Patent 4533638, US Patent Issued on August 6, 1985
7. Tatsumi N., Tsuda I., Inoue K. // Clin. Lab. Haematol. 1989. V.11. N.2. P.130
8. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В. и др. // Цитология. 1999. Т.41. №1. С.104-108
9. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В., Балаев А.Э. // Приборы и техника эксперимента. 1999. Т. 42. №2. С.111-115
10. Doubrovski V.A., Osin A.B., Milovanov S.E. // Proc. SPIE "Basic applications of lasers, Qualification and localization using diffused photon in highly scattered media".1993. V.2082. P. 200
11. Moncharmont P., Plantier A., Chirat V., Rigal D. // Immunohematology. 2003. V.19. N.2. P.54-56
12. Mintz P.D., Anderson G., Barasso C., Sorenson E. // Immunohematology. 1994. V.10. N.2. P.60-63
13. Goldfinger, et al., United States Patent 4650662, US Patent Issued on March 17, 1987
14. Battrell C. Frederick, et al., United States Patent, Patent application number: 20100112723, Publication date: 05/06/2010

15. Дубровский В. А. , Долмашкин А. А. // Опт. и спектр. 2010. Т.109. №2. С. 1346-50
16. Anthony Steven R. A Simplified Visible/Near-Infrared Spectrophotometric Approach to Blood Typing for Automated Transfusion Safety, a thesis presented to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2005.
17. Lambert Jeremy Brandon A miniaturized device for blood typing using a simplified spectrophotometric approach, a thesis submitted to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2006

Разрешающая способность проточного метода регистрации агглютинации эритроцитов человека *in vitro* при использовании корреляционного анализа микрофотографий

Ю.А. Ганилова, В.А. Дубровский

В работе проведено экспериментальное исследование влияния многих факторов на разрешение проточного метода регистрации процесса агглютинации эритроцитов при использовании в качестве инструмента обработки результатов корреляционного анализа. Анализируется влияние на разрешающую способность метода таких особенностей пробоподготовки как степень разведения образцов исследуемой крови и гемагглютинирующих сывороток, соотношение их концентраций, время инкубации смеси «кровь-сыворотка» и др. С целью повышения разрешения метода проведен анализ и подбор режимов цифровой обработки получаемых цифровых фотографий потоков.

Введение

Процесс агглютинации эритроцитов *in vitro* лежит в основе многих медицинских методик диагностики и исследований, в частности, определение групповой принадлежности крови человека. Один из методов регистрации этого процесса – проточная цитометрия, которая позволяет отличить раствор крови, содержащий только «свободные» эритроциты, от раствора, в котором помимо «свободных» эритроцитов имеются агглютинаты – «связанные» эритроциты.

Важно отметить, что проточный метод нашел применение для инструментального, автоматического определения группы крови донора или пациента. Первая попытка создания автомата для определения группы крови основывалась именно на проточном подходе – *AutoAnalyzer*, 1967 г. [1,2]. С того времени разработкой методов и систем для автоматического определения групповой принадлежности крови занимаются многие фирмы, например, таблица 1. Приборы, созданные этими фирмами основаны на различных принципах, однако, проточный метод не потерял своей актуальности: и сегодня предпринимаются усилия, направленные на совершенствование проточного метода типирования крови, поиск иных смежных задач, которые могли бы решаться этим методом [3-10].

С целью обеспечения достоверности, надежности в определении группы крови необходимо повышать способность метода, в том числе и проточного, различать присутствие в исследуемом образце эритроцитарных иммунных комплексов от ситуации, когда такие комплексы отсутствуют. В первом случае исследуемая проба крови в сочетании с изогемагглютинирующей сывороткой образует эритроцитарные иммунные комплексы (агглютинаты, «положительная реакция»), во втором случае эта же проба крови не агглютинирует с иной изогемагглютинирующей сывороткой - эритроциты не «склеиваются» сывороткой («отрицательная реакция»), Способность различить эти два типа реакций будем принимать в качестве разрешающей способности метода регистрации агглютинации

В приборах для определения группы крови регистрация реакции агглютинации и ее результата основана на различных физических явлениях и методах, например, фотометрический метод, нефелометрический, флуоресцентный, спектроскопический методы, метод цифровой фотографии и др. Последний метод особенно привлекателен своей новизной, возможностью оцифровки результатов с последующей их математической обработкой, возможностью запоминания, их документирования. Именно

такой подход осуществлен в приборе PK7200® Automated Microplate System фирмы Olympus Diagnostics [11,12]. При этом в приборе для обработки результатов используется довольно не простой принцип – принцип распознавание образов [11,12].

Таблица 1. Системы для автоматического определения группы крови

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

Цель настоящей работы – исследование возможности использования корреляционного анализа в качестве инструмента для обработки результатов при определении группы крови проточным методом и оценка разрешающей способности метода. Заметим, что сочетание нескольких методов обработки результатов в одном тесте исследуемой крови принципиально может привести к повышению достоверности типирования крови.

Материалы и методы

Объектом исследования была донорская кровь (A(II) группы) и изогемагглютинирующие сыворотки (A_β(II) и B_α(III)). Исследуемая кровь тщательно смешивалась с сывороткой (соотношение кровь/сыворотка составляло 1:10, что является стандартным разведением при определении группы крови). Заметим, что кровь A(II) группы не агглютинирует с сывороткой, соответствующей 2-ой группе крови A_β(II) – отрицательная реакция. В то же время сочетание кровь A(II) и сыворотка B_α(III) приводит к комплексообразованию – положительная реакция агглютинации. В обоих случаях время инкубации составляло 3 минуты. Затем смесь донорской крови и изогемагглютинирующей сыворотки разводилась физиологическим раствором; при этом степень разведения варьировалась: 1:100, 1:200, 1:400, 1:600, 1:800, 1:1000, 1:1200. Полученную смесь вторично инкубировали, время инкубации составляло от 1 до 15 мин. За это время иммунные комплексы эритроцитов частично седиментировали (оседали), седиментация «свободных» эритроцитов происходила значительно медленнее. Исследованию подвергалась надосадочная жидкость (2/3 от общего объема раствора). Надосадочная жидкость пропусклась через стеклянный капилляр прямоугольного сечения с размерами порядка 1.5×0.3 мм². В качестве объекта исследования избиралась именно надосадочная жидкость для недопущения тромбирования стеклянного капилляра крупными агглютинатами.

Экспериментальная установка (рис.1) состояла из: микроскопа с 40–кратным коэффициентом увеличения объектива и 10-кратным коэффициентом увеличения окуляра;

цифровой фотокамеры (Logitect-QuickCam), подключенной к РС., способной производить серию из 150 фотокадров за время 10 сек.

Поток раствора надосадочной жидкости создавался с помощью перистальтического насоса, работавшего в импульсном режиме на частоте порядка 1 Гц.

Раствор эритроцитов или эритроцитов и их агглютинатов освещался световым потоком пропущенным через «зеленый» светофильтр. Спектр пропускания светофильтра на уровне полувысоты составлял 120 нм с центром 540 нм, что соответствует спектру поглощения гемоглобина в зеленой области.



Рис. 1. Установка

Экспериментально полученные цифровые видеоролики потоков надосадочной жидкости разбивались на отдельные фотокадры, оцифровывались а затем обрабатывались математически. Анализу подвергался не весь фотокадр, а некоторая зона прямоугольной формы в центральной части кадра. Большая сторона прямоугольника располагалась перпендикулярно потоку исследуемой жидкости и имела размер 800 пиксель (8 пкс соответствовал длине 1 мкм). Высота прямоугольника варьировалась от 100 до 300 пкс. с целью оптимизации размера зоны с точки зрения ее соизмеримости с размерами эритроцитов и эритроцитарных комплексов.

Для математической обработки оцифрованных значений фотокадров избранная зона (одинаковая для любого фотокадра) разбивалась на «столбцы» шириной в 1 пкс с варьируемой высотой, ориентированные вдоль потока жидкости. Цифровые значения, соответствующие каждому «столбцу», представлялись в виде статистической выборки и вычислялись коэффициенты корреляции между выборками «столбцов» с одинаковыми номерами, но принадлежащие разным фотокадрам. В результате, определялась множество корреляционных функций – зависимость коэффициента корреляции от координаты столбца поперек течений исследуемой жидкости. Число таких корреляционных функций составляло 30 для положительной реакции агглютинации и столько же для отрицательной. И наконец, соответственно для каждого типа реакций производилось усреднение корреляционных функций по всем анализируемым фотокадрам. Эти усредненные корреляционных функций сравнивались для положительной реакции агглютинации и отрицательной.

Результаты и их обсуждение

Типичные фотокадры потока надосадочной жидкости для отрицательной (рис.2а) и положительной (рис.2б) реакций представлены на рис.2. Прямоугольниками выделены эритроциты (рис.2а) и эритроцитарные комплексы (рис.2б).

При усреднении корреляционной функции по всем фотокадрам как для положительной реакции агглютинации, так и для отрицательной, необходимо минимизировать величины стандартных статистических отклонений, что может увеличить разрешающую способность метода. В предположении, что стандартное отклонение существенно зависит от соотношения размеров эритроцитов и их иммунных комплексов с одной стороны и высоты анализируемой зоны с другой, исследовалась зависимость величин стандартных отклонений от размера высоты анализируемой зоны. Результаты

приведены на рис.3. Здесь же отмечены зоны статистической обработки соответствующих выборок. Из рис. 3 видно, что минимальное значение стандартного отклонения соответствует высоте зоны 200 пкс, т.е. 25 мкм, что превышает размер эритроцита примерно в 3 раза и, одновременно, соизмеримо или даже меньше размеров крупных агглютинатов. Учитывая этот результат статистическая обработка всех последующих экспериментальных данных осуществлялась с зоне анализа с размерами 200×800 пкс².

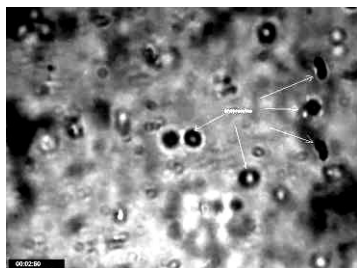


Рис. 2а Фото потока смеси «кровь/сыворотка» («свободные» эритроциты, реакция агглютинации отсутствует);

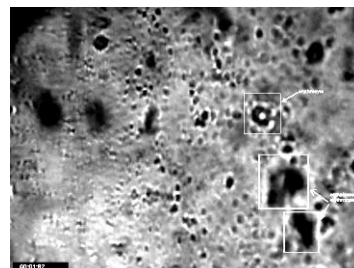


Рис. 2б Фото потока смеси «кровь/сыворотка» (эритроциты и их иммунные комплексы, реакция агглютинации состоялась)

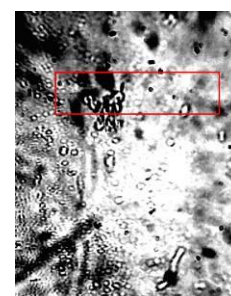
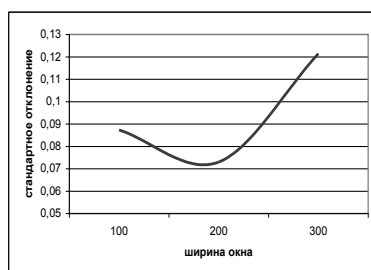
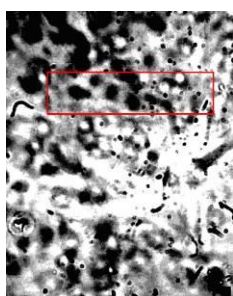


Рис. 3 Зависимость стандартного отклонения величины кросскорреляционной функции от размера анализируемой области

Известно, что эритроциты и их иммунные комплексы как оптически мягкие частицы сильно рассеивают свет во всех участках его спектра. Однако, следует отметить, что в зеленой области спектра в величину экстинкции вносит довольно существенный вклад сильное поглощение света гемоглобином, а в красной области, где поглощение света эритроцитом практически отсутствует, существенно повышается эффект светорассеяния. В этой связи представляет интерес RGB разложение получаемых цифровых фотоизображений и соответствующий анализ поведения усредненных корреляционных функций для положительной и отрицательной реакций для R и G компонент. Отметим, что для формирования зондирующего светового потока зеленого света использовался светофильтр ЖЗС-9, однако, при этом имелась и определенная компонента, соответствующего красному свету.

Рис. 4 иллюстрирует поведение усредненных кросскорреляционных функции для отрицательной и положительной реакций для G компоненты RGB разложения фотокадров при освещении биообъектов световым потоком пропущенным через зеленый светофильтр ЖЗС-9.

Графики, подобные изображенным на рис. 4, но для R компоненты RGB разложения фотокадров приведены на рис.5.

Из рис.4 и 5 видно, что поведение усредненных корреляционных функций для положительной и отрицательной реакций отличается друг от друга как для G, так и для R компонент фотокадров. Дальнейшая обработка экспериментальных результатов велась для G компоненты разложения фотокадров.

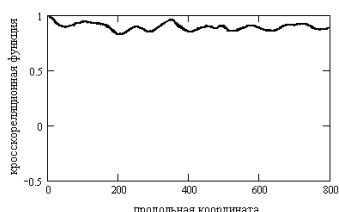


Рис. 4а Корреляционная функция для отрицательной реакции агглютинации, G компонента RGB разложения фотокадров.

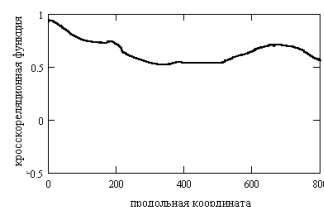


Рис. 4 б Корреляционная функция для положительной реакции агглютинации, G компонента RGB разложения фотокадров.

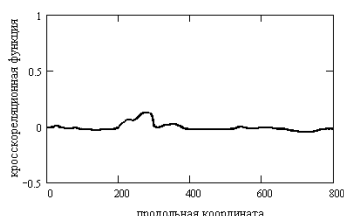


Рис. 5а Корреляционная функция для отрицательной реакции агглютинации, R компонента RGB разложения фотокадров.

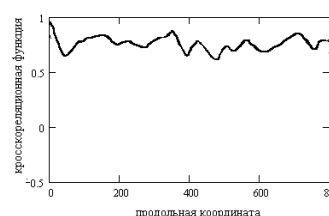


Рис. 5б Корреляционная функция для положительной реакции агглютинации, R компонента RGB разложения фотокадров.

Анализировалось влияние на разрешающую способность метода таких особенностей пробоподготовки как степень разведения смеси «кровь/сыворотка» физраствором, а также длительности вторичной инкубации раствора смеси. Из рис. 6 видно, что средний уровень кросскорреляционной кривой для положительной реакции изменялся, а для отрицательной оставался почти постоянным при различных разведениях смеси. Наибольшее отличие между «положительной» и «отрицательной» реакциями наблюдается при соотношении «(кровь + сыворотка)/физраствор» – 1/600.

Важным фактором, влияющим на разрешающую способность рассматриваемого метода регистрации иммунологических комплексов является время вторичной инкубации смеси «кровь + сыворотка» (рис.7).

При малом времени вторичного инкубирования в случае положительной реакции в надосадочном растворе присутствует большое количество как иммунных эритроцитарных комплексов, так и «свободных» эритроцитов, для отрицательной же реакции надосадочная жидкость включает в себя большое число только «свободных» эритроцитов. В результате отличие средних значений кросскорреляционных функций в обоих случаях не является достоверным. При большом времени вторичного инкубирования успевают седиментировать как значительная часть эритроцитарных комплексов (положительная реакция), так и часть «свободных» эритроцитов (отрицательная реакция). Это также приводит к тому, что отличие средних значений кросскорреляционных функций между положительной и отрицательной реакциями не достоверно. Как показали эксперименты оптимальным временем вторичного инкубирования раствора «кровь + сыворотка» явилось 5-7 мин (рис.4).

Заключение

Экспериментально показано:

- корреляционный метод анализа применим для обработки результатов при регистрации реакции агглютинации проточным методом на основе микрофотографии;
- подбор зоны анализа и RGB разложения фотокадров позволяет увеличить разрешающую способность проточного метода регистрации агглютинатов в потоке надосадочной жидкости;
- увеличение разрешающей способности метода регистрации иммунных эритроцитарных комплексов возможно за счет совершенствования пробоподготовки.

Результаты работы могут быть использованы при разработке проточных индикаторов реакции агглютинации, а также систем для определения групповой принадлежности крови человека.

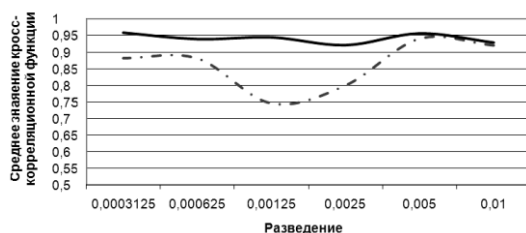


Рис. 6 Зависимость среднего значения кросс-корреляционной функции от степени разведения «(кровь + сыворотка)/физраствор»

— отрицательная реакция агглютинации
 - - - - - положительная реакция агглютинации

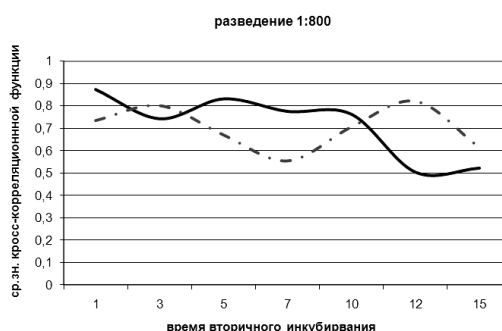


Рис. 7 Зависимость среднего значения кросс-корреляционной функции от времени вторичного инкубирования раствора «кровь + сыворотка».

— реакция агглютинации отсутствует
 - - - - - положительная реакция агглютинации

Список литературы

1. Sturgeon P. // *Immunohematology*. 2001. V.17. P.4
2. Blood Policy and Technology (Washington, DC: U.S. Congress of Technology Assessment, OTA-H-260, January 1985)
3. Tatsumi N., Tsuda I., Inoue K. // *Clin. Lab. Haematol.* 1989. V.11. N.2. P.123-130
4. Murai J., Naka K., Shimojo N., et al. // *Clin Chim Acta*. 1994. V. 226. N.1. P. 21-28,
5. Vyas, Simultaneous human ABO and RH(D) blood typing or antibody screening by flow cytometry, US Patent 5776711, US Patent Issued on July 7, 1998
6. Muranyi et al., Blood typing apparatus, United States Patent 4533638, US Patent Issued on August 6, 1985
7. Tatsumi N., Tsuda I., Inoue K. // *Clin. Lab. Haematol.* 1989. V.11. N.2. P. 130
8. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В. и др. // *Цитология*. 1999. Т.41. №1. С.104-108
9. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В., Балаев А.Э. // *Приборы и техника эксперимента*. 1999. Т.42. №2. С.111-115
10. Doubrovski V.A., Osin A.B., Milovanov S.E. // *Proc.SPIE "Basic applications of lasers, Qualification and localization using diffused photon in highly scattered media"*.1993. V.2082. P.200
11. Anthony Steven R. A Simplified Visible/Near-Infrared Spectrophotometric Approach to Blood Typing for Automated Transfusion Safety, a thesis presented to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2005.
12. Lambert Jeremy Brandon A miniaturized device for blood typing using a simplified spectrophotometric approach, a thesis submitted to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2006

Оценка коэффициента диффузии глюкозы в тканях глаза

Е.А. Зубкина, А.М. Пархейчук, О.В. Хоменко, Е.А. Прокофьева, А.Н. Башкатов,
Э.А. Генина, В.В. Тучин

В работе выполнена оценка коэффициентов диффузии водного 40%-раствора глюкозы в конъюнктиве и склере глаза кролика *in vitro*. Оценка коэффициента диффузии основана на определении изменения оптических характеристик биоткани, а именно на регистрации временной динамики коллимированного пропускания излучения, проходящего через образец биоткани, находящийся под действием биологически совместимой иммерсионной жидкости. Изменение коллимированного пропускания связано с согласованием показателей преломления рассеивателей конъюнктивы или склеры и ее внутритканевой жидкости. Динамика замещения внутритканевой жидкости регистрировалась путем последовательной записи спектров коллимированного пропускания в диапазоне 500-900 нм. Для количественного описания процесса замещения предложена диффузионная модель, предполагающая постоянство коэффициента диффузии во всем объеме образца конъюнктивы и склеры. Оценка коэффициента диффузии выполнена путем аппроксимации экспериментальных данных в рамках предложенной модели.

Введение

В офтальмологии оптические методы являются перспективными в таких областях, как транссклеральная хирургия глаза, развитие неинвазивных методов оптической томографии глаза, индикация гомеостаза тканевых жидкостей [1,2]. К примеру, при лечении глаукомы, отслоения сетчатки глаза и ряда других заболеваний широко применяется транссклеральная фотокоагуляция тканей глазного яблока – цилиарного тела, сетчатки глаза и т.д. [3-5]. Однако, в связи с тем, что при доставке излучения к области воздействия на поверхностных соединительных (фиброзных) тканях глаза, к числу которых относятся также конъюнктивa и склера, имеет место многократное рассеяние света, при проведении операции на сетчатке происходит значительное ограничение глубины проникновения и точности фокусирования лазерного луча.

Как известно, основной причиной рассеяния света в конъюнктиве и склере, как и в других фиброзных тканях, является различие значений показателей преломления между внутритканевой жидкостью и структурными элементами соединительной ткани (коллагеновыми и эластиновыми волокнами) [6]. Введение в биоткань иммерсионной жидкости, имеющей показатель преломления больший, чем у внутритканевой жидкости, вызывает частичное замещение внутритканевой жидкости иммерсионным раствором, выравнивание показателей преломления рассеивателей ткани и окружающей их среды, и, как следствие, значительное снижение рассеяния. Также, благодаря осмотическим свойствам, иммерсионные жидкости могут вызывать локальную дегидратацию, что так же приводит к выравниванию показателей преломления различных компонент биотканей [7].

Знание коэффициентов диффузии необходимо для построения математических моделей, адекватно описывающих процессы взаимодействия осмотических жидкостей с биотканями. И хотя диффузия многих биологически совместимых жидкостей в водных растворах достаточно хорошо описана [8-10], их диффузия в биотканях продолжает оставаться малоизученной областью исследований.

В настоящей работе выполнена оценка коэффициента диффузии глюкозы в конъюнктиве и склере на основе *in vitro* экспериментальных исследований оптических свойств конъюнктивы и склеры глаза кролика при воздействии на биоткань водного 40%-раствора глюкозы.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использованы по 10 образцов конъюнктивы и склеры глаза кролика *in vitro*, полученных методом аутопсии. До момента проведения измерений образцы биоткани хранились в 0.9% водном растворе NaCl при температуре 4-

5°C. Перед началом измерений с каждого образца были удалены соединительные ткани, и была измерена толщина исследуемых биотканей.

В качестве иммерсионного агента использован водный 40%-раствор глюкозы с показателем преломления 1.391, определение которого было выполнено на рефрактометре Аббе на длине волны 589 нм.

Экспериментальные исследования выполнены с помощью установки, состоящей из источника излучения - галогеновой лампы HL-2000, коллимирующих линз, кюветы с образцом, спектрометра USB-4000 (Ocean Optics, USA) и компьютера. Схема установки изображена на рисунке 1.

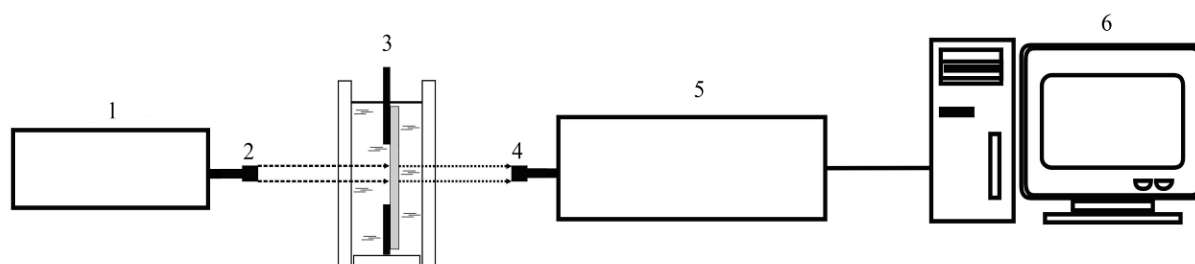


Рис.1. Схема экспериментальной установки. 1-источник излучения - галогеновая лампа HL-2000; 2, 4 – коллимирующие линзы; 3 – кювета с образцом, помещенным в иммерсионный агент; 5 - спектрометр USB-4000 фирмы Ocean Optics; 6 – ПК.

Кинетика коллимированного пропускания регистрировалась путем последовательной записи спектров коллимированного пропускания в диапазоне 500-900 нм, каждую минуту в течение 30-60 минут для конъюнктивы и в течение 40-65 минут для склеры, с момента помещения образца биоткани в раствор глюкозы. Все измерения проводились при комнатной температуре (около 20°C).

При исследовании взаимодействия водного 40%-раствора глюкозы с образцами конъюнктивы и склеры 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 временной динамики данного процесса позволяет оценить коэффициент диффузии как меру средней скорости обменного потока осмотической жидкости в биоткань и воды из биоткани.

Для количественного описания процесса транспорта глюкозы в глазную ткань была использована модель, описанная в работе [1]. Были сделаны следующие допущения относительно процесса переноса: 1) имеет место только концентрационная диффузия, т.е. обменный поток глюкозы в биоткань и воды из биоткани в данной точке пропорционален градиенту концентрации глюкозы в этой точке; 2) коэффициент диффузии постоянен во всех точках внутри исследуемого образца биоткани.

Геометрически образец конъюнктивы и склеры может быть представлен 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. Методика вычисления коэффициента диффузии по измерению кинетики пропускания образца при воздействии на него осмотических агентов подробно описана в работе [11].

Поскольку в данных экспериментах коэффициент поглощения мал по сравнению с коэффициентом рассеяния, то первым можно пренебречь.

Поскольку изменение кислотности внутритканевой жидкости, вследствие ее замещения используемым растворами глюкозы, за время проведения эксперимента вызывает лишь незначительное набухание образца биоткани [12], то изменением толщины образцов пренебрегалось.

В данном случае задачей является восстановление значения коэффициента диффузии по временной динамике коллимированного пропускания. Эта задача была решена путем минимизации целевого функционала:

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

где N_t - общее количество экспериментальных точек, полученное при регистрации временной динамики коллимированного пропускания; $T_c(D, t)$ – теоретически рассчитанное значение коэффициента пропускания в момент времени t при заданном значении D ; $T_c^*(t)$ – экспериментально измеренное значение коэффициента пропускания в момент времени t .

Для минимизации целевой функции (1) использовался "Комплексный" метод [13]. Итерационная процедура повторялась до согласования между собой экспериментальных и расчетных данных. В качестве критерия завершения итерационного процесса

использовалось условие: $\frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \left| \frac{T_c(D, t_i) - T_c^*(t_i)}{T_c^*(t_i)} \right| \leq 0.01$.

Результаты и обсуждение

В результате проделанных экспериментов для каждого образца биоткани была получена динамика коллимированного пропускания и коэффициента рассеяния излучения, прошедшего через образец конъюнктивы и склеры глаза кролика, находящегося под действием 40% водного раствора глюкозы, в диапазоне 500-900 нм. На рисунках 2(а,б) и 3(а,б) изображены данные зависимости для одного из образцов конъюнктивы и склеры, соответственно.

На экспериментальных кривых хорошо видно, что в начальный момент времени конъюнктивa и склера представляют собой практически непрозрачные среды для излучения видимого и ближнего инфракрасного спектральных диапазонов. Под действием раствора глюкозы происходит замещение внутритканевой жидкости на раствор глюкозы и, как следствие, уменьшение рассеяния и увеличение коллимированного пропускания. Из представленных рисунков видно, что оптическое просветление образцов конъюнктивы и склеры происходит во всем видимом диапазоне длин волн с преобладанием просветления в красной области спектра.

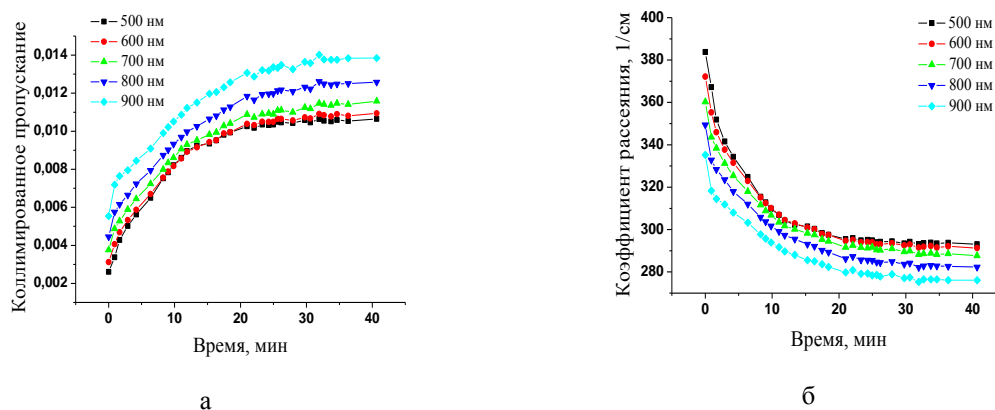


Рис.2. (а) Динамика коллимированного пропускания излучения, прошедшего через образец конъюнктивы глаза кролика, находящегося под действием 40% водного раствора глюкозы; (б) динамика коэффициента рассеяния излучения, прошедшего через образец конъюнктивы глаза кролика, находящегося под действием 40%-водного раствора глюкозы.

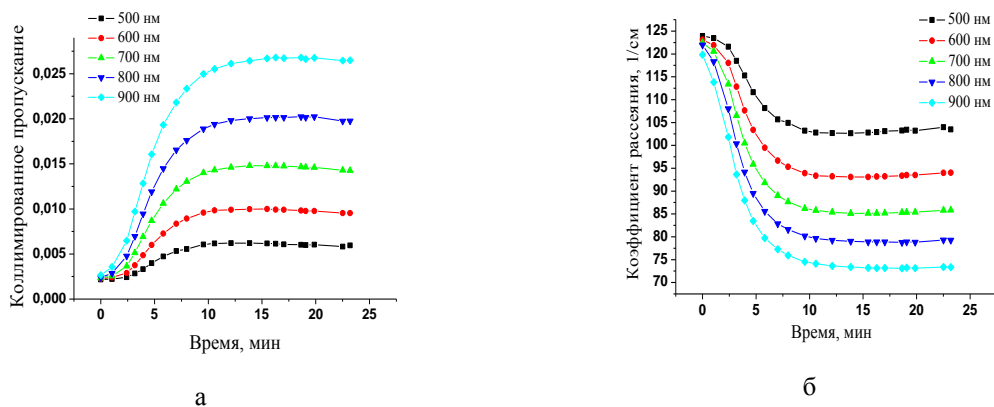


Рис.3. (а) Динамика коллимированного пропускания излучения, прошедшего через образец склеры глаза кролика, находящегося под действием водного 40%-раствора глюкозы; (б) динамика коэффициента рассеяния излучения, прошедшего через образец склеры глаза кролика, находящегося под действием водного 40%-раствора глюкозы.

В результате обработки экспериментальных данных было установлено, что коллимированное пропускание излучения, прошедшего через конъюнктиву и склеру, увеличилось в среднем в (1.98 ± 0.87) раз и в (19.7 ± 17.2) раз, соответственно, а коэффициент рассеяния этого излучения уменьшился в (0.88 ± 0.08) раз и в (0.61 ± 0.18) раз, соответственно.

Данные по динамике коллимированного пропускания образцов конъюнктивы и склеры позволили на основе представленного выше алгоритма оценить значения коэффициентов диффузии глюкозы в данных тканях глаза кролика. Для каждого образца вычисления были выполнены для девяти длин волн (500 нм, 550 нм, 600 нм, 650 нм, 700 нм, 750 нм, 800 нм, 850 нм и 900 нм). Усредненные по длинам волн значения коэффициентов диффузии представлены в таблице 1 для конъюнктивы и таблице 2 для склеры.

Представленные результаты хорошо согласуются с изначально сделанным предположением о преобладающем влиянии концентрационной диффузии, при которой скорость обменного потока осмотического вещества в биоткань и внутритканевой жидкости из биоткани определяется градиентом концентрации. Полученные численные значения коэффициентов диффузии меньше, чем коэффициент диффузии глюкозы в воде [14], что объясняется сложным структурно-морфологическим строением конъюнктивы и склеры, затрудняющим диффузию. Следует ожидать, что значения коэффициентов диффузии глюкозы в данных глазных тканях *in vivo* будут иметь несколько большие значения, поскольку коэффициент диффузии растет с увеличением температуры [8, 9].

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что предложенный метод оценки коэффициентов диффузии, основанный на регистрации изменений оптических свойств биоткани, является перспективным инструментом исследования процессов диффузии различных веществ в биотканях.

Таблица 1. Коэффициент диффузии глюкозы в конъюнктиве глаза кролика

Номер образца	Толщина, см	Коэффициент диффузии D, см ² /сек	Номер образца	Толщина, см	Коэффициент диффузии D, см ² /сек
1	0.037	2.71×10^{-7}	6	0.007	0.26×10^{-7}
2	0.017	1.33×10^{-7}	7	0.016	0.59×10^{-7}
3	0.023	3.19×10^{-7}	8	0.016	13.5×10^{-7}
4	0.010	0.14×10^{-7}	9	0.016	3.79×10^{-7}
5	0.012	2.39×10^{-7}	10	0.021	3.56×10^{-7}
$\langle D \rangle = (3.2 \pm 3.9) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$					

Среднее значение коэффициента диффузии для конъюнктивы глаза кролика составило $(3.2 \pm 3.9) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Таблица 2. Коэффициент диффузии глюкозы в склере глаза кролика

Номер образца	Толщина, см	Коэффициент диффузии D, $\text{см}^2/\text{сек}$	Номер образца	Толщина, см	Коэффициент диффузии D, $\text{см}^2/\text{сек}$
1	0.061	20.3×10^{-7}	6	0.045	5.97×10^{-7}
2	0.026	3.87×10^{-7}	7	0.049	9.24×10^{-7}
3	0.042	9.25×10^{-7}	8	0.051	0.18×10^{-7}
4	0.048	11.5×10^{-7}	9	0.050	11.22×10^{-7}
5	0.039	2.18×10^{-7}	10	0.062	20.1×10^{-7}
$\langle D \rangle = (9.38 \pm 6.84) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$					

Среднее значение коэффициента диффузии для склеры глаза кролика составило $(9.38 \pm 6.84) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$. Такой разброс в значениях объясняется структурными особенностями образцов данных биотканей.

Заключение

Полученные результаты показывают, что применение водного 40%-раствора глюкозы в качестве просветляющего агента позволяет эффективно управлять оптическими характеристиками конъюнктивы и склеры, а именно увеличивать коллимированное пропускание и снижать рассеяние излучение, прошедшего через данные биоткани.

Таким образом, метод оптического просветления может быть использован в качестве способа повышения эффективности средств оптической диагностики, локализации и лечения различных патологий органов зрения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-02-92224; RFBR-08-02-92224-NNSF_a (RF-P.R. China); Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (грант № RUB 1-2932-SR-08); проекта 224014 Photonics4life-FP7-ICT-2007-2; и государственных контрактов 02.740.11.0484, 02.740.11.0770, и 02.740.11.0879.

Список литературы

1. Башкатов А.Н., Генина Э.А., Синичкин Ю.П. и др. // Биофизика. 2003. Т. 48. № 2. С. 309-313
2. Tuchin V.V., Maksimova I.L., Zimnyakov D.A. et al. // J. Biomed. Opt. 1997. V. 2. №. 4. P. 401-417.
3. Бакуткин В.В., Шубочкин Л.П. //Офтальмол. журн.1991. Т.2. С.105-107.
4. Nemati B., Rylander III H.G., Welch A.J. // Appl. Opt. 1996. V. 35. N. 19. P. 3321-3327.
5. Nemati B., Welch A.J., Rylander III H.G. // Appl. Opt. 1998. V. 37. N. 4. P. 764-771.
6. Tuchin V.V. Tissue Optics: Light scattering methods and instruments for medical diagnosis, SPIE Tutorial Texts in Optical Engineering. Bellingham: SPIE Press, Vol. 38, 2000. 352 p.
7. Liu H., Beauvoit B., Kimura M., Chance B. // J. Biomed. Opt. 1996. V. 1. N. 2. P. 200-211.
8. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1966. 536 с.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
10. Котык А., Яначек К. Мембранный транспорт. М.: Мир, 1980. 341 с.
11. Тучина Д.К., Хоменко О.В., Башкатов А.Н. и др. // Проблемы оптической физики и биофотоники. 2010. С. 14 - 21
12. Пири А., ван Гейнинген Р. Биохимия глаза. М.: Медицина, 1968. 400 с.
13. Банди Б. Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988. 128 с.
14. Физические величины: Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Оптическое просветление мышечной ткани 40% раствором глюкозы

М. Козинцева, Е. Богомолова, Е. Косоручкина, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин

В работе исследовано влияние водного 40% раствора глюкозы на оптические параметры мышечной ткани. Показано, что введение данного иммерсионного агента вызывает существенное увеличение коллимированного пропускания биоткани. Выполнено сравнение степени оптического просветления в зависимости от метода препарирования образцов биоткани.

Введение

Управление оптическими свойствами биотканей в конечном итоге сводится к изменению рассеивающих или поглощающих характеристик среды, которая либо закрывает объект исследования (или фотовоздействия), либо сама является таким объектом. Характер поглощения и рассеяния света биотканями можно достаточно эффективно изменять с помощью различных средств (например, с помощью механического сдавливания биотканей, их дегидратации, коагуляции, или применения других физических или химических методов воздействия) [1-4].

Сложный характер взаимодействия оптического излучения с биологическими тканями обусловлен их оптической неоднородностью, вызывающей сильное рассеяние излучения видимого и ближнего ИК спектральных диапазонов, что значительно ограничивает пространственное разрешение и глубину зондирования многих оптических методов. Управление оптическими параметрами биотканей является одним из перспективных путей решения данной проблемы.

Хорошо известно, что основным источником рассеяния света в биотканях является различие в значениях показателей преломления различных компонент биотканей, т.е. между митохондриями, ядром, другими компонентами и цитоплазмой клеток; или внутритканевой жидкостью и структурными элементами соединительной (фиброзной) ткани (коллагеновыми и эластиновыми волокнами). Рассеяние света в биотканях может быть существенно уменьшено при помощи осмотически активных иммерсионных жидкостей (просветляющих агентов). Введение в биоткань иммерсионной жидкости, имеющей показатель преломления больший, чем у внутритканевой жидкости, вызывает частичное замещение внутритканевой жидкости иммерсионным раствором, выравнивание показателей преломления рассеивателей (например, коллагеновых волокон) ткани и окружающей их среды, и, как следствие, значительное снижение светорассеяния. Кроме того, благодаря осмотическим свойствам, иммерсионные жидкости могут вызывать локальную дегидратацию, что так же приводит к выравниванию показателей преломления различных компонент биотканей. Осмотическое действие на биоткани носит сложный характер и во многом определяется кислотными свойствами просветляющих жидкостей.

Применение осмотически активных иммерсионных жидкостей является высокоэффективным инструментом как для *in vitro*, так и для *in vivo* управления оптическими параметрами биотканей.

Процесс оптического просветления протекает в две стадии [5]. На первой стадии, которая для разных образцов биотканей и различных концентраций иммерсионных жидкостей, продолжается от 5 до 15 мин, происходит эффективная диффузия молекул глицерина (глюкозы) внутрь образца биоткани, а молекул воды из биоткани наружу, что приводит к выравниванию показателей преломления волокон и внутритканевой жидкости, уменьшению коэффициента рассеяния и, как следствие этого, значительному росту коллимированного пропускания.

В тоже время, проникновение в биоткань жидкости с рН, отличным от рН внутритканевой жидкости, вызывает набухание образца. При этом растет его толщина, что в свою очередь приводит к уменьшению коллимированного пропускания. Таким образом, на первой стадии мы имеем дело с двумя конкурирующими процессами.

На следующем этапе, по-видимому, имеет место трансмембранная диффузия вещества в клетки, сопровождающаяся изменением внутриклеточного осмотического давления. Нельзя исключать и возможности перестройки самих мембран, связанной с изменением свойств межклеточной жидкости. При достаточном насыщении межфибрилярного пространства соединительной ткани просветляющим веществом, очевидно, будет происходить его взаимодействие с материалом фибрилл ткани.

Однако иммерсионное просветление доминирует и наблюдается рост коллимированного пропускания. На второй стадии процесс диффузии практически завершается. В тоже время осмотическое набухание биоткани, как более длительный процесс, продолжается еще некоторое время, и мы наблюдаем некоторый спад коллимированного пропускания связанный с увеличением толщины исследуемого образца.

Целью данной работы является исследование оптического просветления мышечной ткани под действием водного 40%-раствора глюкозы.

Строение и физико-химические свойства мышечной ткани

Мышечная ткань составляет 40-42% массы тела. Принято различать три вида мышечной ткани: скелетную мускулатуру, сердечную мышцу и гладкую мускулатуру. Существует также деление на гладкие и поперечно-полосатые мышцы (рис. 1). К поперечно-полосатым мышцам, помимо скелетных, относятся также мышцы языка и верхней трети пищевода, внешние мышцы глазного яблока и некоторые другие. Миокард занимает по своим признакам промежуточное положение между гладкими и поперечно-полосатыми мышцами.

Мышцы имеют волокнистое строение (рис. 2) [7]. Поперечно-полосатая мышца состоит из многочисленных удлиненных волокон, или мышечных клеток. Мышечное волокно обычно рассматривают как многоядерную клетку гигантских размеров, покрытую эластичной оболочкой – сарколеммой, имеющей толщину около 0.01 мкм. Диаметр функционально зрелого поперечно-полосатого мышечного волокна обычно составляет от 10 до 100 мкм, а длина волокна часто соответствует длине мышцы. Это волокно в свою очередь состоит из более тонких волокон. В каждом мышечном волокне по его длине расположено, нередко в форме пучков, 1000-2000 нитевидных образований – миофибрилл диаметром 1-2 мкм, обладающих, как и все волокно в целом, поперечной исчерченностью (рис. 3). Миофибриллы тоже состоят из нитей, или миофиламентов, двух типов белков – актина и миозина, - придающим скелетным мышцам поперечную исчерченность. Поперечно-полосатая исчерченность волокна зависит от оптической неоднородности белковых веществ, локализованных во всех миофибриллах на одном уровне. В свою очередь, миофибрилла состоит из ряда белковых нитей – толстых и тонких. Белковые нити расположены строго упорядоченным образом. Толстые нити диаметром 12-16 нм и длиной примерно 1.5 мкм уложены в форме шестиугольника диаметром 40-50 нм. Между этими толстыми нитями проходят тонкие нити диаметром ~8 нм и длиной ~1 мкм. При сокращении миофибрилл одна система нитей проникает в другую, т.е. нити начинают, как бы скользить друг по другу.

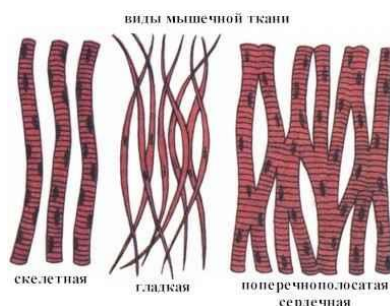


Рис. 1 Виды мышечной ткани [6]

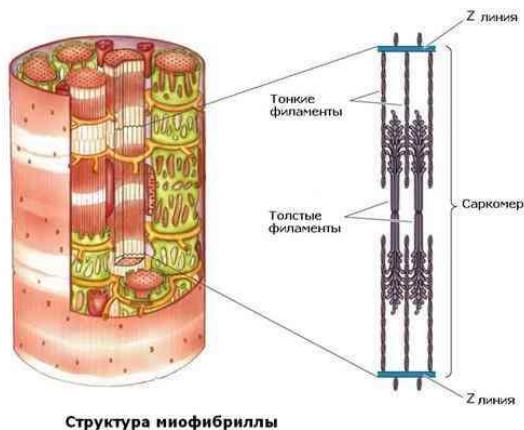


Рис 2. Мышечная ткань [6]

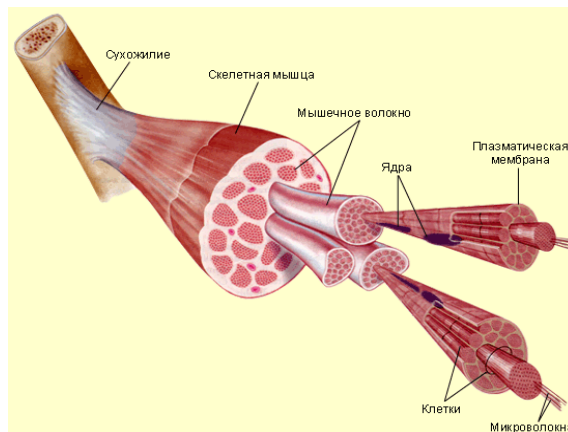


Рис 3. Строение миофибриллы мышцы [6]

Фибриллы имеют оболочку, образованную трубочками и пузырьками саркоплазматического ретикулула. В саркоплазме мышечных волокон обнаруживаются следующие структуры: митохондрии, микросомы (рибосомы), трубочки и цистерны саркоплазматической сети, различные вакуоли, включения гликогена и липидов, играющие роль запасных энергетических материалов, и другие.

Выделяют белые и красные мышечные волокна. Белые мышечные волокна отличаются более высоким содержанием миофибрилл и, в соответствии с этим, способностью к более быстрым сокращениям. В красных волокнах содержание миофибрилл меньше, а саркоплазмы больше. Своё название красные волокна получили благодаря высокому содержанию в них миоглобина. У человека белые и красные волокна встречаются обычно вместе в одной и той же мышце.

Химический состав мышц колеблется в зависимости от вида и возраста мышечной ткани, типа и функционального состояния мышцы и ряда других факторов. Основные вещества, входящие в состав поперечнополосатых мышц человека и животных, и их содержание (в % к сырой массе) представлены ниже:

Вода.....	72—80
Плотные вещества.....	20—28
В том числе:	
Белки.....	16,5—20,9
Гликоген.....	0,3—3,0
Фосфатиды.....	0,4—1,0
Холестерин.....	0,06—0,2
Креатин + креатинфосфат.....	0,2—0,55
Креатинин.....	0,003—0,005
АТФ.....	0,25—0,4
Карнозин.....	0,2—0,3
Карнитин.....	0,02—0,05
Анзерин.....	0,09—0,15
Свободные аминокислоты.....	0,1—0,7
Молочная кислота.....	0,01—0,02
Зола.....	1,0—1,5

В среднем около 75% сырой массы мышцы составляет вода. Основное количество плотных веществ приходится на долю белков. Различают белки миофибриллярные

(сократительные) — миозин, актин и их комплекс — актомиозин, тропомиозин и ряд так называемых минорных белков (а и в-актинины, тропонин и др.), и саркоплазматические — глобулины X, миогены, дыхательные пигменты, в частности миоглобин, нуклеопротеиды и ферменты, участвующие в процессах обмена веществ в мышцы. Из других соединений важными являются экстрактивные, принимающие участие в обмене веществ и осуществлении сократительной функции мышечной ткани: АТФ, фосфокреатин, карнозин, анзерин и др.; фосфолипиды, играющие важную роль в образовании клеточных микроструктур и в обменных процессах; безазотистые вещества: гликоген и продукты его распада (глюкоза, молочная кислота и др.), нейтральные жиры, холестерин и др.; минеральные вещества — соли К, Na, Ca, Mg. Гладкие мышцы существенно отличаются по химическому составу от поперечнополосатых (более низкое содержание контрактальных белков — актомиозина, макроэргических соединений, дипептидов и др.).

Материалы и методы

Объектами исследования служили 20 образцов мышечной ткани *in vitro* (говядина), размером порядка 10×20 мм. Толщина образцов биоткани измерялась микрометром с точностью ±50 мкм, для чего образцы помещались между двумя предметными стеклами, и измерения выполнялись в нескольких точках образца. В качестве иммерсионного агента использовался водный 40%-раствор глюкозы с показателем преломления 1.391, измеренным с помощью рефрактометра ИРФ-45Б25 (Россия).

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

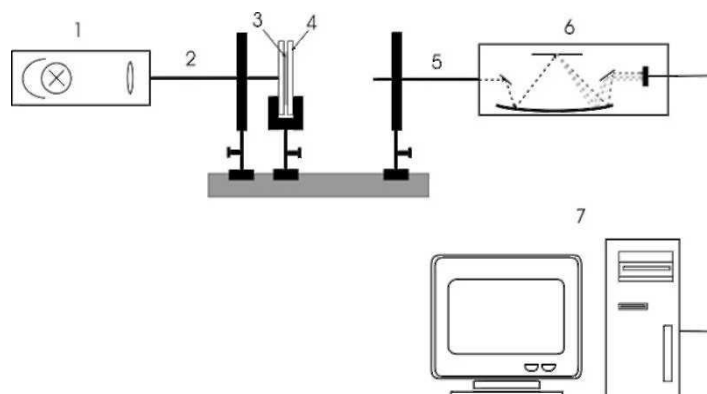


Рис. 4 Схема экспериментальной установки: 1- галогеновая лампа (HL 2000); 2- оптическое волокно для подвода излучения; 3 – образец мышечной ткани; 4 – кювета с раствором глюкозы; 5 – оптическое волокно для сбора излучения; 6 - многоканальный спектрометр (USB4000); 7 – ПК.

Спектры коллимированного пропускания регистрировали при комнатной температуре 20°C каждые 3-4 мин в течении 1-2 часов с момента помещения образца биоткани в раствор глюкозы.

Для выявления влияния способа приготовления образца образцы мышечной ткани были разделены на четыре группы по двум основным категориям:

1. свежий (не замороженный) образец
 - образец разрезан вдоль волокон
 - образец разрезан произвольно
2. замороженный образец

- образец разрезан вдоль волокон
- образец разрезан произвольно

Результаты

На рисунках 5-12 представлена спектры и кинетика коллимированного пропускания образцов мышечной ткани иммерсированных в водный раствор глюкозы. Из представленных рисунков хорошо видно, что в начальный момент времени мышечная ткань представляет собой мутную, малопрозрачную для оптического излучения биоткань. По мере проникновения глюкозы наблюдается существенный рост коэффициента коллимированного пропускания, что особенно проявляется в красной и ближней ИК областях спектра. Незначительный спад коллимированного пропускания (см., например, рис. 6) связан с незначительным набуханием образцов мышечной ткани вследствие кислотных свойств раствора глюкозы.

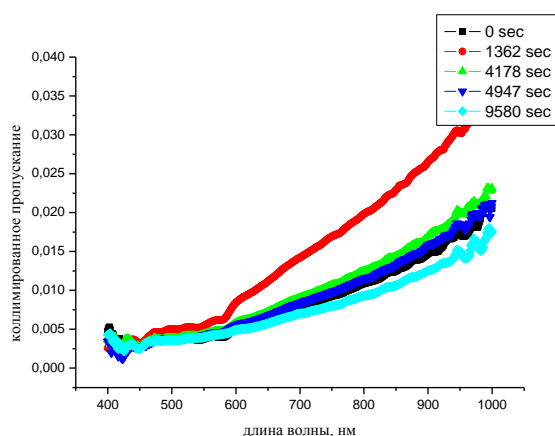


Рис. 5 Свежий образец мышечной ткани, отрезанный вдоль волокон: зависимость от длины волны

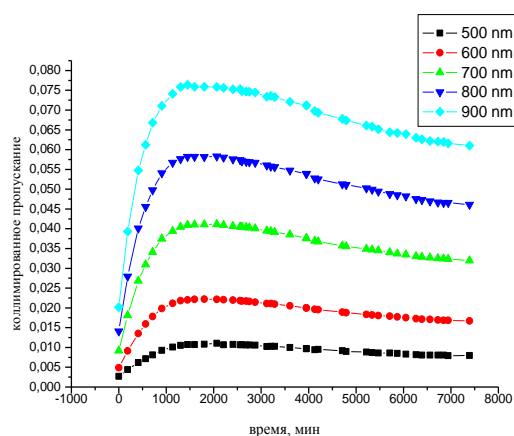


Рис. 6 Свежий образец мышечной ткани, отрезанный вдоль волокон: зависимость от времени

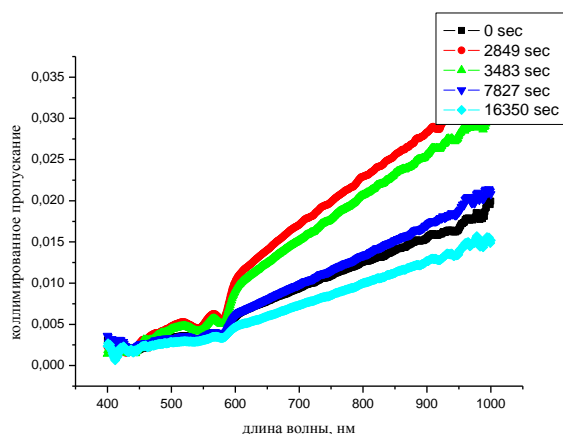


Рис. 7 Замороженный образец мышечной ткани, отрезанный вдоль волокон: зависимость от длины волны

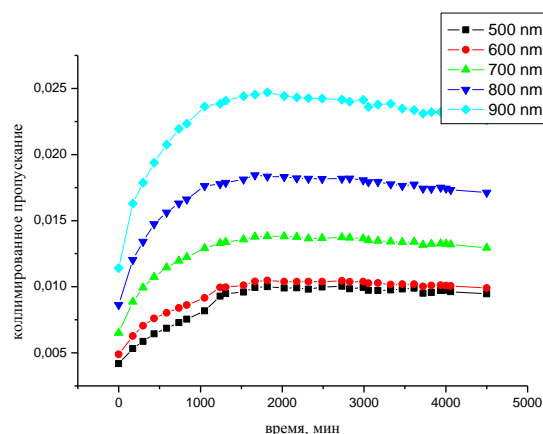


Рис. 8 Замороженный образец мышечной ткани, отрезанный вдоль волокон: зависимость от времени

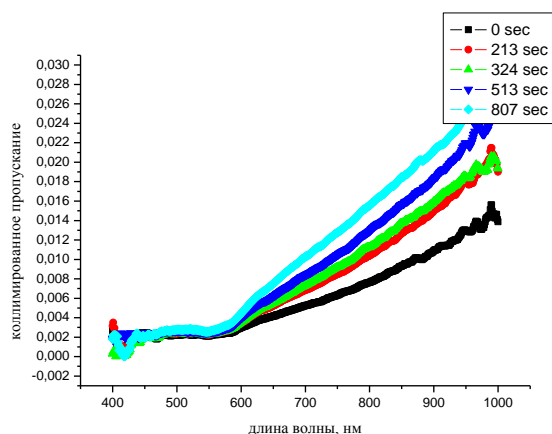


Рис. 9 Свежий образец мышечной ткани, отрезанный произвольно: зависимость от длины волны

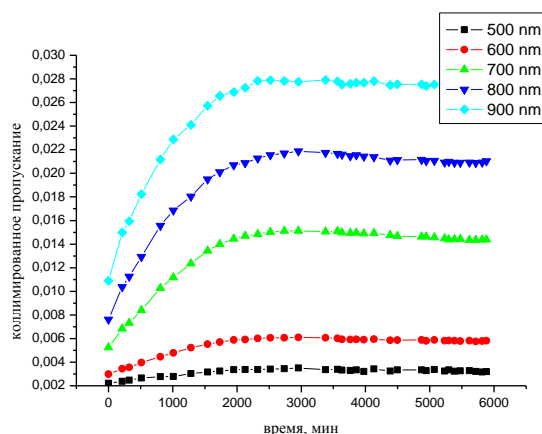


Рис. 10 Свежий образец мышечной ткани, отрезанный произвольно: зависимость от времени

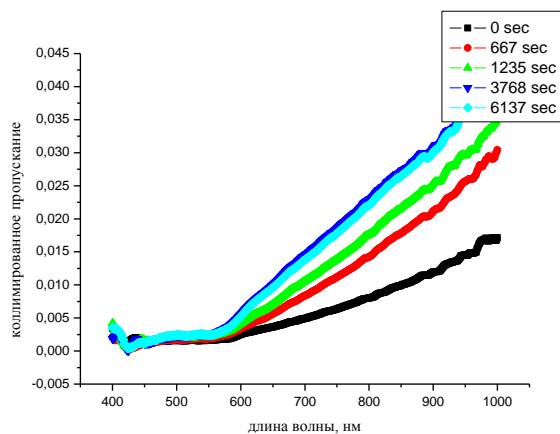


Рис. 11 Замороженный образец мышечной ткани, отрезанный произвольно: зависимость от длины волны

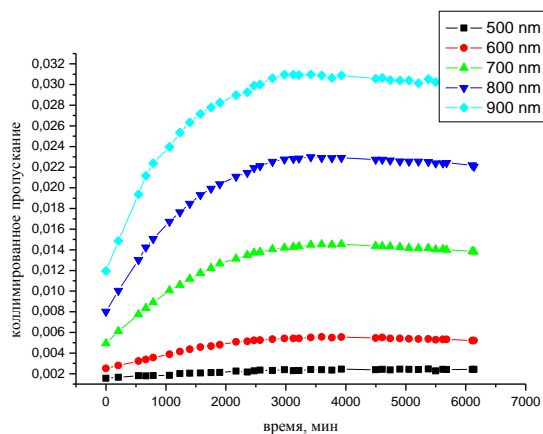


Рис. 12 Замороженный образец мышечной ткани, отрезанный произвольно: зависимость от времени

Сравнение динамики оптического просветления в зависимости от способа хранения образцов биоткани показывает, что максимальный эффект наблюдается для незамороженных образцов биоткани разрезанных вдоль волокон, что по-видимому связано с влиянием структурных особенностей мышечной ткани. Влияния способов хранения и препарирования образцов на степень оптического просветления для остальных групп образцов не наблюдалось.

Результаты исследования изменения веса и объема мышечной ткани под действием раствора глюкозы представлены на рис. 13. Хорошо видно, что в начальный период времени наблюдается его набухание с последующим спадом до начального состояния.

Список литературы

1. Тучин В.В. // УФН. 1997. Т. 167. С. 517-539.
2. Genina E.A., Bashkatov A.N., Tuchin V.V. // Expert Review of Medical Devices. 2010. V. 7(6). P. 825-842
3. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях / Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010, 488 с.
4. Tuchin V.V. Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis, Bellingham, SPIE Press, 2007, 882 p.
5. Башкатов А.Н., Генина Э.А., Тучин В.В. / Исследование оптических и диффузных явлений в биотканях при воздействии осмотически активных иммерсионных жидкостей / <http://optics.sgu.ru/library/education/labbio>

6. <http://images.yandex.ru/yandsearch?text=%D0%BC%D1%8B%D1%88%D0%B5%D1%87%D0%BD%D0%B0%D1%8F+%D1%82%D0%BA%D0%B0%D0%BD%D1%8C+%D1%87%D0%B5%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D0%BA%D0%B0&rpt=image>
7. <http://www.ru-mo.ucoz.ru/publ/19-1-0-262>

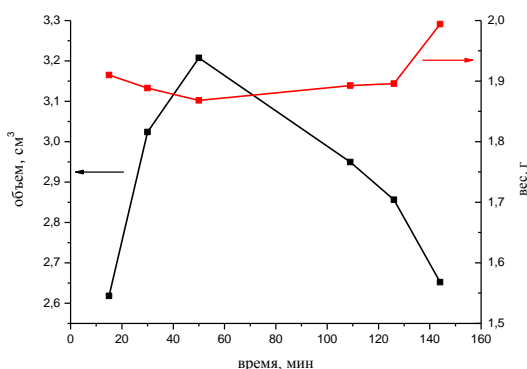


Рис. 13 Изменение объема и массы образца от времени

Исследование состояния стекловидного тела глаза человека методом трансрезонансной КВЧ диагностики

С.И. Бударина, В.Ф. Киричук, В.В. Бакуткин, В.Ф. Спириин, О.В. Фадеев

В последние годы активно развиваются методы диагностики состояний тканей и органов на основе регистрации отраженных волн в КВЧ диапазоне. В офтальмологии используется КВЧ диагностика воспалительных заболеваний сосудистой оболочки [1 – 4]. Значительный интерес представляет диагностика состояния стекловидного тела, как наиболее объемной части глазного яблока, в котором могут происходить различные физиологические и патологические процессы. Стекловидное тело является наиболее объемной частью глазного яблока и занимает пространство за хрусталиком, до сетчатки. По своему строению стекловидное тело состоит из жидкости (вода) и специфических белков, придающих ему свойства коллоидных растворов. Роли стекловидного тела в развитии многих глазных заболеваний уделяют большое значение. Поскольку в стекловидном теле нет сосудов, нервов, то основные изменения происходят в общей структуре и сопровождаются процессами гидратации или дегидратации данного отдела глазного яблока. Как известно, с возрастом и в результате обменных нарушений происходит дегидратация ткани, которую можно расценивать как общий симптом инволюционных процессов. Поэтому оценка состояния стекловидного тела и в частности изменения показателей гидратации имеет большое значение для диагностики глазных заболеваний. Основным ответом стекловидного тела на физико-химические изменения в окружающей жидкости является его уплотнение (витреосинерезис). В основе витреосинерезиса лежит контракция фибриллярного остова стекловидного тела в результате денатурации и уплотнения его белковых нитей одновременно с деградацией и уплотнением гелевой гиалуроновой составляющей, и с выдавливанием наружу жидкости.

Роли стекловидного тела в развитии многих глазных заболеваний уделяют большое значение. Поскольку в стекловидном теле нет сосудов, нервов, то основные изменения происходят в общей структуре и сопровождаются процессами гидратации или дегидратации данного отдела глазного яблока. Как известно, с возрастом и в результате обменных нарушений происходит дегидратация ткани, которую можно расценивать как

общий симптом инволюционных процессов. Поэтому оценка состояния стекловидного тела и в частности изменения показателей гидратации имеет большое значение для диагностики глазных заболеваний.

Весьма перспективным разделом можно считать диагностическое применение диапазона крайне высоких частот (КВЧ) с целью определения изменений в тканевых структурах.

Энергия электромагнитного излучения миллиметрового диапазона поглощается молекулами свободной воды, водных растворов, белков. Это обусловлено абсорбционными резонансами [3].

Группа авторов ранее разработала устройство для КВЧ диагностики [1], которое состоит из антенны аппликатора, блока преобразования сигнала, персонального компьютера и специальной программы обработки результатов. Антенна – аппликатор устанавливается на кожу век, соответственно оптической оси глаза. В этой проекции располагаются бессосудистые ткани глаза, основную часть их них составляет стекловидное тело. Методика оценки состояния стекловидного тела, заключается в воздействии на него электромагнитного излучения, регистрацию радиооткликов, обработку полученных данных и сравнение их с аналогичными значениями контрольной группы, по которым судят о физиологической норме или о наличии патологии.

КВЧ-воздействие является низкоинтенсивным, осуществляется на резонансных частотах в диапазоне $65 \pm 0,5$ ГГц и обследуют глаза последовательно. Прибор апробирован и сертифицирован - РОСС RU. ИМ18.В0013 от 21.11.2005г., работает при низкоинтенсивных мощностях, не превышающих 10 мВт, что является допустимой величиной мощности излучения, разрешённой Минздравом к использованию и значительно ниже мощностей излучения приборов другого класса, работающих в других диапазонах частот: СВЧ и лазерного типа. Разработанный способ исследования неинвазивен и безопасен для пациента.

Исследование проводят в удобном для приема радиоотклика и пациента положении. Пациента просят посмотреть прямо перед собой, зафиксировать взгляд и закрыть глаза. На закрытые веки устанавливается антенна-аппликатор. В эту зону входа глазного яблока обеспечивают электромагнитное воздействие на частоте $65 \pm 0,5$ ГГц, соответствующей КВЧ-диапазону, в течение 3-10 сек и получают радиоотклик сосудистой ткани глазного яблока на частоте 1 ГГц. Соответственно, были получены значения «нормы» для стекловидного тела.

Общее количество обследованных составляло 150 человек. Возраст от 20 лет до 70 лет. Возможна оценка результатов в сравнении со значениями средне-статистической нормы, а также с данными второго глаза. Во время обследования поступающих больных проверяли остроту зрения, проводили прямую и обратную офтальмоскопию, биомикроскопию, периметрию – осмотр глазного дна с помощью трёхзеркальной линзы Гольдмана. С учетом результатов исследования и возраста полученные данные принимали за значения нормы. Измерения, проведенные у пациентов в возрасте 18-20 лет, позволили получить среднее значение нормы.

Полученные результаты нормы: $(1,6-1,7) \cdot 10^{13}$ Вт/см². Значения сравнивали с аналогичными данными парного глаза.

Полученные значения нормы являются показателем, по которому можно определить процесс дегидратации стекловидного тела. Сравнительный анализ показателей КВЧ отклика в различных возрастных группах показало, что имеется снижение показателей с возрастом. Так, в возрасте 70 лет среднее значение КВЧ показателя составило $(1,35-1,5) \cdot 10^{13}$ Вт/см². Это свидетельствует о том, что инволюционный процесс сопровождается дегидратацией тканей, в том числе стекловидного тела.

Клинические примеры:

1. Пациентка С., 18 лет - жалоб не предъявляет. Объективно передний отрезок глаза не изменен. Оптические среды глаза прозрачные. Глазное дно в норме. Острота

зрения-1.0 Заключение: клинически здорова. Данные результатов измерений КВЧ ($1.65 \cdot 10^{13}$ Вт/см²).

2. Пациентка М., 72 года. Жалобы на снижение зрения вблизи. Объективно: роговица прозрачная, передняя камера средней глубины. В хрусталике имеются единичные помутнения, располагающиеся в ядре хрусталика. Сосуды глазного дна извиты, артерии сужены, вены обычного диаметра. Острота зрения -0.7 не корригирует. Внутриглазное давление - 18 мм.рт.ст. Данные измерения КВЧ ($1.3 \cdot 10^{13}$ Вт/см²).

Заключение

Впервые проведены исследования возможности оценки степени гидратации стекловидного тела в клинических условиях. Разработана методика исследования параметров гидратации стекловидного тела методом КВЧ диагностики. Изучены возрастные изменения показателей гидратации стекловидного тела в возрастном аспекте. Данные показатели позволяют производить оценку инволюционных изменений в стекловидном теле.

Список литературы

1. Папенко Е.Ю., Петросян В.И., Власкин С.В. и др. Офтальмологический лечебно-диагностический комплекс Пат. 53164 РФ, МКИ⁸ А61 В5/06 /- №2006104303/22; Заявл.14.02.2006; Оpubл. 10.05.2006.
2. Бакуткин В.В., Киричук В.Ф., Петросян В.И., Папенко Е.Ю. // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2004. №11. С.77-80.
3. Бецкий О.В., Девятков Н.Д., Кислов В.В. // Биомедицинская радиоэлектроника. 1998. №4. С.13-29.
4. Папенко Е.Ю. Диагностика воспалительного воспалительного процесса в переднем отделе сосудистого тракта методом радиометрии. Саратов. Дисс. Канд.мед.наук. 2005 г.

Исследование влияния препарата «Пантолен» на оптические характеристики склеры глаза (экспериментальное исследование)

В.В. Бакуткин, В.И. Кочубей, В.В. Петров, И.В. Бакуткин, Т.Л. Травина, М.В. Трофимова

Введение

Влияние различных факторов на структуру склеры представляет большой интерес, поскольку открывает новые возможности диагностики и терапевтического воздействия при различных глазных заболеваниях [1 – 5]. Склеральная оболочка глаза представляет собой специализированную соединительную ткань организма. Содержание воды в склере достигает 65 процентов, основной компонент - коллагеновые волокна. Они состоят из плотно упакованных фибрилл. В свою очередь фибриллы формируются протео и субфибриллами. Тесное переплетение коллагеновых структур склеры придает ей прочность и упругость. Диаметр коллагеновых волокон колеблется от 125 нм в наружных до 68 нм во внутренних слоях склеры. Средний диаметр коллагеновых фибрилл составляет 107 нм. Молекула коллагена состоит из трех спиралевидных полипептидных цепей, которые скручены между собой в одну общую спираль. Основные компоненты склеры имеют различный коэффициент преломления - коллагеновые волокна 1.47 межуточное вещество - 1.34. Этим объясняется интенсивное рассеяние света склерой. Состав склеры значительно изменяется с возрастом и при некоторых заболеваниях. В молодом возрасте склера тоньше, в ней преобладают более тонкие коллагеновые волокна. С возрастом плотность расположения волокон увеличивается. При близорукости меняется

соотношение коллагена и межучасточного вещества (имеется эффект «оводнения»), меняется плотность расположения фибрилл. Большое значение в развитии близорукости отводится неполноценности коллагеногенеза склеры, нередко имеющего наследственный характер. При прогрессирующей миопии в склере понижен уровень коллагена, гликозамингликанов и поперечных сшивок, стабилизирующих соединительнотканые структуры, нарушен обмен микроэлементов, снижен модуль упругости, сокращен диапазон обратимых деформаций. Гистологические и гистохимические исследования выявили изменения волокнистых элементов и основной цементирующей субстанции, нарастающие по мере увеличения миопии. Таким образом, одним из факторов, приводящих к миопии являются изменения состава, механических характеристик и структуры склеры. Нехирургическое воздействие, приводящее к уменьшению миопии, должно быть направлено на восстановление указанных характеристик.

Одним из наиболее перспективных направлений в терапии близорукости является использование препаратов, обладающих склеропластическим действием, то есть обладающим способности к восстановлению структуры наружной оболочки глаза. Пантовые препараты получают в период активного роста рогов пятнистого оленя и они содержат активные биологические компоненты, являющимися стимуляторами роста соединительной ткани. Наиболее эффективным препаратом считается «Пантолен», сохраняющий высокие концентрации активных веществ. «Пантолен» производится на основе микродисперсного порошка пантов Алтайского марала и приготовлен по разработанной в ООО «Корпорация «СпектрАкустика» и запатентованной технологии, сохраняющей весь комплекс биологически активных компонентов, содержащихся в нативном сырье.

В связи с этой целью работы являлось исследование препарата «Пантолен» на оптические характеристики склеры в эксперименте.

Материалы и методы

В эксперименте использовали 9 кроликов породы серый великан: 5 самок и 4 самца в возрасте двух месяцев. В ходе эксперимента животные были разделены на группы: опытную и контрольную. Опытные животные с возраста 2 месяца на протяжении 2,5 месяцев получали ежедневно препарат «Пантолен», в виде капель (по 2 капли в оба глаза 3 раза в день), а так же принимали порошок «Пантолен» по 10 мг 3 раза в день перорально в виде смеси порошка и комбикорма. Животным контрольной группы в течение того же периода, что и экспериментальной группы закапывалась деионизованная вода и давался комбикорм без препарата.

Проведено исследование спектров диффузного пропускания и спектров диффузного отражения участков склеры глаз животных экспериментальной и контрольных групп. Измерения проводились через несколько часов после забоя животных, из энуклеированных глаз животных вырезался участок склеры размером 1x1 см² и закреплялся в специальной плоской кювете.

Спектры были получены на спектрофотометре Lambda 650 фирмы PerkinElmer. Измерения проводились в диапазоне 1500-300 нм с использованием интегрирующей сферы, позволяющей полностью собрать отраженный от образца или прошедший через него рассеянный свет.

Обсуждение результатов

Результаты спектральных измерений представлены на рисунках 1 и 2. На Рисунке 1 пунктирными кривыми показаны результаты, полученные в контрольных измерениях, а сплошными - результаты для экспериментальной группы животных.

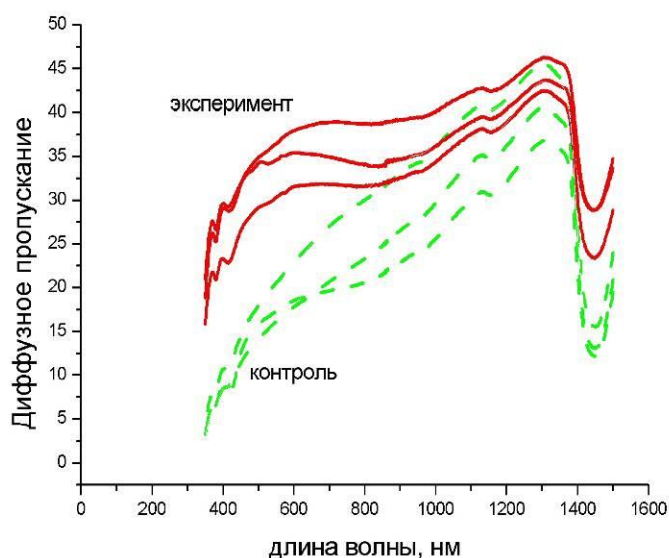


Рис.1 Спектры диффузного пропускания склеры кролика

Как видно из Рисунка 1, разброс значений от образца к образцу в контрольной и экспериментальной группах составляет от 3 до 10% в различных участках спектра. На спектрах видны полосы поглощения воды на 1.4 и 1.13 мкм. Полоса поглощения в области 0.93 мкм слабо выражена. Следует отметить, что амплитуды полос поглощения воды в различных областях спектра изменяются не синхронно. Возможным объяснением этого явления может быть различный вклад в данные полосы связанной воды, и воды, поступившей в образец при хранении его в физиологическом растворе. Такие изменения могут быть вызваны, в частности, различием проницаемости воды для образцов с различной плотностью упаковки фибрилл. В спектральном интервале 500- 1500 нм коэффициент поглощения коллагена склеры и протеинов внутритканевого матрикса незначителен. Уменьшение пропускания в области меньше 500 нм можно отнести к поглощению указанных компонент. [2]. В видимом диапазоне пропускание экспериментальных образцов в среднем на 20% выше, чем в контрольной группе. Имеются также выраженные отличия в тангенсах угла наклона кривых диффузного пропускания в видимой области спектра. Такое изменение спектральных характеристик может быть обусловлено изменением коэффициента рассеяния света образцом. В свою очередь, коэффициент рассеяния зависит от разницы показателей преломления фибрилл и их окружения, а также размеров и плотности упаковки фибрилл. Показатель преломления внутритканевой жидкости склеры глаза (после 24-часового хранения ее в физиологическом растворе) можно считать равным показателю преломления воды, т.е. 1,332. Показатель преломления коллагеновых волокон – 1,411 [3]. Проникновение воды в склеру глаза практически не изменяет отражения склеры во всем исследуемом диапазоне длин волн. Так как нет оснований для предположения об изменении показателей преломления, можно сделать вывод, что данные изменения обусловлены изменением структурной организации и упорядоченности волокон склеры под действием препарата «Пантолен».

В спектрах диффузного отражения (Рисунок 2) достоверных отличий между контрольной и экспериментальными группами по результатам наших исследований выявлено не было. Это может быть обусловлено сильным влиянием на результаты измерений отражения индивидуальных различий образцов.

Получены также изображения склеры для контрольной и экспериментальной групп с помощью низкокогерентного томографа. Экспериментальные исследования ОКТ изображений биоткани с наночастицами в данной работе проводились на

низкокогерентном томографе Spectral Radar OCT. Данный прибор обладает широкими возможностями и может использоваться для решения различных биологических и клинических задач. Прибор сопряжен с компьютером и имеет интерфейс для ввода-вывода данных. На рисунке 3 показано окно рабочей программы томографа. На экран одновременно выводится ОКТ изображение и фотография исследуемого участка биоткани. При запуске программы задаются следующие параметры: ширина исследуемого объекта и число точек на единицу длины.

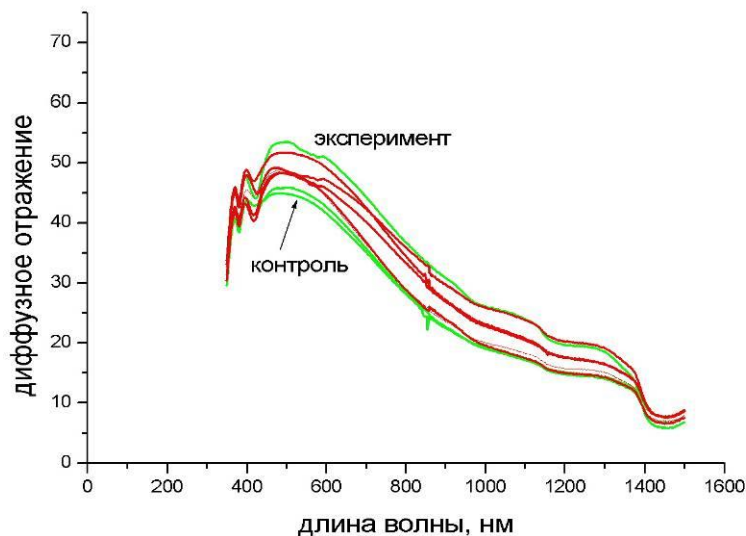


Рис.2 Спектры диффузного отражения склеры кролика

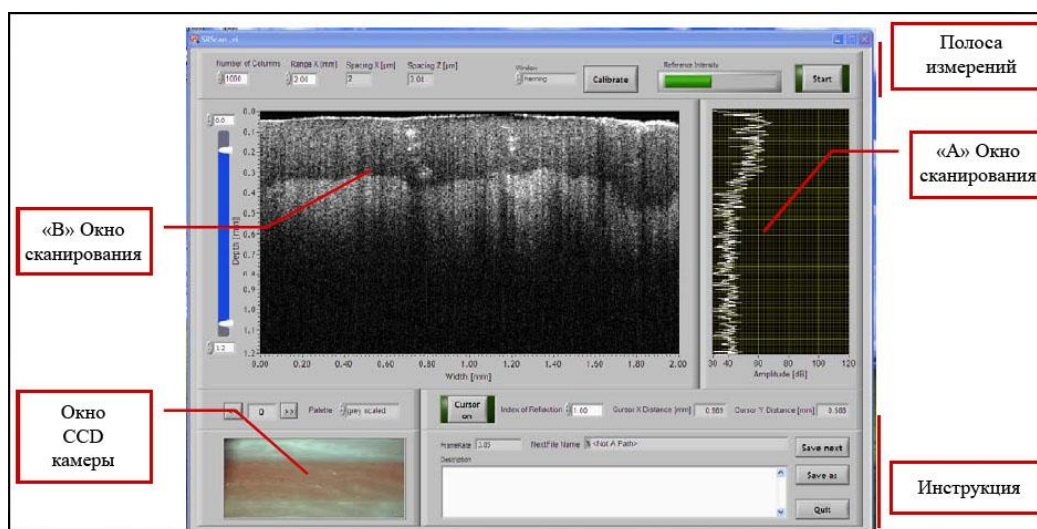


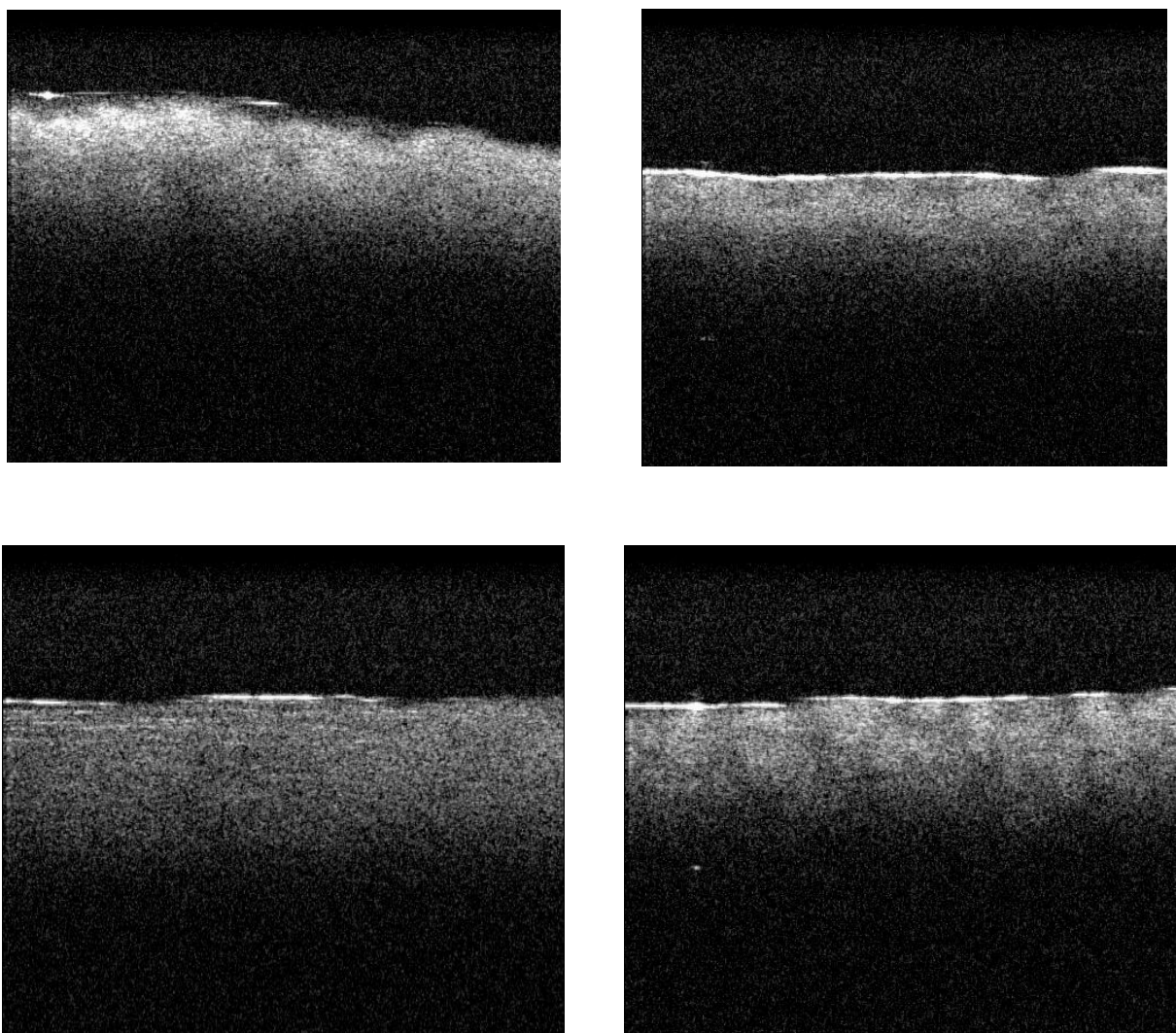
Рис. 3 Данные, выводимые на экран монитора OCT томографа

Типичные томограммы контрольных и экспериментальных образцов склеры глаза кролика представлены на рисунке 4.

Верхний слой на оптических когерентных томограммах соответствует эпителиальному слою в слизистых оболочках. Во втором слое высокий уровень сигнала формируется за счет соединительной ткани, основным структурным компонентом которой являются коллагеновые волокна, обладающие большой светорассеивающей способностью. Как отмечено в работе [5], возможность визуализации эпителия бульбарной конъюнктивы, имеющего толщину всего 20–30 мкм, обусловлена двумя

причинами: во-первых, ровная базальная мембрана; во-вторых, упорядоченная структура склеры, горизонтально ориентированные волокна которой характеризуются существенно бóльшим коэффициентом обратного рассеяния, чем эпителиальные клетки. Наблюдаемые на рисунке 4 периодические изменения плотности в направлении, параллельном поверхности склеры с периодом около 200 мкм, вероятно, обусловлены гофрированной структурой, свойственной пучкам коллагеновых волокон склеры.

По результатам измерения низкокогерентных томограмм в экспериментальных образцах обнаружилась более плотная упаковка коллагеновых волокон, которые имеют гофрированную структуру. Такая гофрированность также более выражена на томограммах экспериментальных образцов. Это может быть связано с повышением упругости волокон под действием препарата «Пантолен». Выявлено изменение спектральных характеристик, обусловленное изменением структурной организации и упорядоченности волокон склеры под действием препарата «Пантолен».



а

б

Рис. 4 ОСТ изображения склеры кролика. а – контроль, б – эксперимент

Заключение

В результате экспериментальных исследований впервые установлено влияние препарата «Пантолен» на оптические характеристики склеры. Изменение оптических характеристик свидетельствует об изменении структуры склеры. Увеличение плотности расположения волокон свидетельствует о наличии склеропластического эффекта

«Пантолена». Данный эффект имеет большое значение для применения «Пантолена» при прогрессирующей миопии, поскольку при этом заболевании меняется структура склеры.

Список литературы

1. Иомдина Е. Н. Биомеханика склеральной оболочки глаза при миопии: диагностика нарушений и их экспериментальная коррекция. Автореферат диссертации д. б. н. М., 2000, 48 с.
2. Tuchin V.V., Maksimova I.L., Zimnyakov D.A., et al. // J. Biomed. Opt. 1997. V. 2. N. 4. P. 401–417
3. Leonard D.W., Meek K.M. // Biophysical J. 1997. V. 72. P. 1382–1387
4. Мелехина М.А., Терентьев И.Г., Коссовский Л.В. и др. // Офтальмохирургия. 2004. № 4. С. 41—46.
5. Снопина Л.Б. // Морфологические ведомости. 2008. № 3-4. С. 206 – 208.

Клинико-экспериментальное исследование влияния динамической электростимуляции на гидродинамику глаза

В.В. Бакуткин, В.Ф. Киричук, В.Ф. Спирин, О.В. Фадеев, И.В. Бакуткин

Актуальность

Внутриглазное давление имеет большое значение для функционирования зрительного анализатора. Имеются возрастные изменения в гидродинамике глаза, имеющие прямую зависимость от возраста. У 7 процентов населения вследствие нарушений гидродинамических показателей возникает глаукома. В настоящее время глаукома является основной причиной необратимой слепоты. По данным ВОЗ, в настоящее время в мире насчитывают около 150 млн. лиц со значительными зрительными расстройствами, в том числе 43 млн. слепых. За последние годы первичная инвалидность по зрению возросла почти в два раза, что имеет весьма важное социальное значение, поскольку более 75% инвалидов – лица трудоспособного возраста. Экологические условия, питание, увеличение продолжительности жизни приводят к неуклонному росту числа людей с глаукомой и офтальмогипертензией. Лечение пациентов с глаукомой прежде всего ориентировано на нормализацию внутриглазного давления. До настоящего времени методами, снижающими внутриглазное давление, были лекарственные (закапывание капель), лазерная и традиционная микрохирургия.

Электростимуляция имеет давнюю историю и фактически началась с исследований Л.Гальвани, который ввел определение биологического электричества. Учение академика И.П. Павлова о безусловных и условных рефлексах создало научную базу для исследований в области взаимодействия нервной и мышечной систем. В основе метода электростимуляции лежит биологическое нейроподобное воздействие низкочастотным электрическим импульсом. Одной из главных особенностей являлось наличие «обратной связи» то есть прибор мог изменять параметры воздействия в зависимости от различных факторов. Воздействие происходит, в том числе на гладкомышечную ткань. Эта особенность является уникальной, поскольку в большинстве случаев электростимуляторы могут активизировать или расслаблять поперечно-полосатые мышцы. Поэтому появление физиологически ориентированных методик, а именно чрескожной электростимуляции, представляет большой научно-практический интерес с позиций применения при патологии внутриглазного давления.

Цель работы: клинико-экспериментальное исследование воздействия динамической электростимуляции на гидродинамические показатели глаза.

Теоретическое обоснование

Водянистая влага циркулирует преимущественно в переднем сегменте глаза. Внутриглазная жидкость продуцируется отростками цилиарного тела, депонируется в задней камере, затем большая часть влаги оттекает через зрачок, омывая хрусталик, после чего поступает в переднюю камеру и просачивается через дренажную систему глаза,

находящуюся в зоне угла передней камеры - трабекулу и шлеммов канал. Из этого канала внутриглазная жидкость оттекает через выводящие коллекторы в поверхностные (эписклеральные) вены. Ресничное тело и дренажный аппарат глаза являются основными структурами, обеспечивающими циркуляцию водянистой влаги в глазу. Эта система играет решающую роль в физиологии и патологии внутриглазного давления.

Основную массу цилиарного тела составляет цилиарная мышца, в которой различают 4 типа мышечных волокон: меридиональные (мышца Брюкке), радиальные (мышца Иванова), циркулярные (мышца Мюллера) и иридажные (мышца Калазанса). Наиболее сильный мышечный пучок принадлежит мышце Брюкке. Кнутри от цилиарной мышцы расположен сосудистый слой, который включает в себя и строму цилиарных отростков. Сопротивление оттоку жидкости из передней камеры по дренажной системе глаза существенно изменяется при изменении тонуса цилиарной мышцы. Часть оттока внутриглазной влаги из угла передней камеры идет непосредственно через цилиарное тело. Основная часть энергии, затрачиваемая на образование и циркуляцию водянистой влаги и на поддержание внутриглазного давления, создается за счет биохимических процессов в эпителии цилиарного тела. Различают основной и дополнительный дренажные пути. Только первый относится к собственно дренажной системе глаза. Этот путь состоит из трабекулярного аппарата, шлеммова канала, коллекторных канальцев, системы интра- и эписклеральных венозных сосудов. Размер отверстий варьирует от 5 -15 до 15 -50мкм. В различных пластинах отверстия не совпадают, что затрудняет фильтрацию через них водянистой влаги. При сокращении волокон мышцы Брюкке отверстия расширяются, и фильтрация влаги усиливается. Нормальные цифры истинного внутриглазного давления колеблются в пределах 14-22 мм.рт.ст. В результате проведения тонометрии создается дополнительное давление на глазное яблоко, поэтому цифры тонометрического внутриглазного давления несколько выше 18-27 мм.рт.ст.

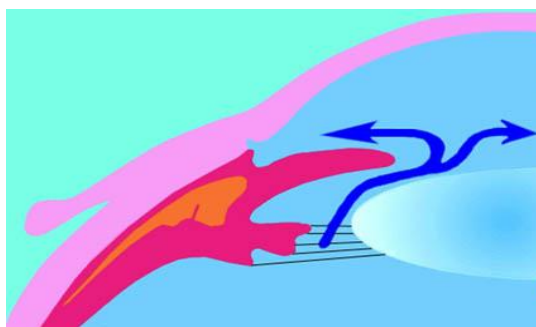


Рис.1 Пути оттока внутриглазной жидкости

Экспериментальные исследования

С целью изучения эффекта электростимуляции были проведены эксперименты на выделенном участке гладкомышечной ткани желудка лягушки. После формирования участка фрагмента желудка (гладкомышечная ткань) его закрепляли на приборе для регистрации сократительной способности мышечного участка. После этого воздействовали на мышечную ткань электродами на которые подавали импульсы различной частоты. Диапазон частот составил от 0 до 200 Гц.

Таким образом, установлен эффект активации мышцы при воздействии в диапазоне частот от 65 до 85 Гц с оптимумом на частоте 77 Гц (рис. 2). Это открывает возможность электростимуляции гладкомышечных структур, в том числе цилиарного тела глаза.

Клинические исследования

Характеристика методов обследования пациентов.

Объем обследования включал определение остроты зрения (с коррекцией), биомикроскопию переднего сегмента глаза, осмотр глазного дна, исследование поля зрения, рефрактометрию, измерение внутриглазного давления.

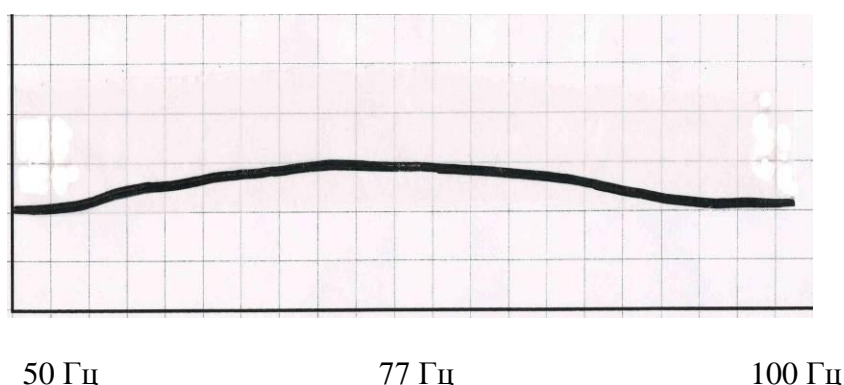


Рис. 2 Сократительная реакция мышцы на электростимулирующее воздействие

На основании результатов обследования устанавливали диагноз. При отсутствии клинических симптомов пациент включался в группу здоровых. Заключение выдавалось в консультативном варианте, после осмотра 2 специалистами. Особое внимание уделяли исследованию внутриглазного давления. Применяли методику бесконтактной тонометрии на аппарате KOWA. Также группе пациентов производили тонографию, которая позволяет определять основные показатели гидродинамики глаза.

В случае установления диагноза глаукомы дополнительно исследовали поля зрения и состояние диска зрительного нерва. При подборе пациентов применяли принцип рандомизации.

При исследовании влияния электронейростимуляции на внутриглазное давление применяли выносной параорбитальный электрод (очки). В качестве основного прибора применяли аппарат «Денас ДТ». Противопоказаниями к применению методики динамической электронейростимуляции были явные признаки декомпенсации внутриглазного давления, наличие судорожного синдрома, кардиостимулятор.

Исследования влияния на внутриглазное давление метода динамической электронейростимуляции проводили у здоровых лиц. Первая группа: клинически здоровые. Количество обследованных - 50 человек (100 глаз). Возрастные группы по 10 человек, с интервалом в 10 лет, всего 5 групп. Вначале проводили полное клиническое обследование в соответствии с описанным выше объемом. В этих группах физиологические показатели были в норме. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Распределение числа наблюдений по возрастным группам

Возрастные группы	Количество исследований
До 40 лет	20
40-50 лет	20
50-60 лет	20
60-70 лет	20
Более 70 лет	20

Схема обследования был следующей. Производили измерение внутриглазного давления на бесконтактном тонометре, затем надевали выносной параорбитальный электрод «очки» на 10 минут. При этом аппарат не включали.

Цель этого этапа заключалась в определении – может ли наличие очков-электродов влиять на внутриглазное давление. Установлено, что это не влияло на показатель внутриглазного давления. (интервал – от 18 до 22 мм.рт.ст. 20 ± 2.1 мм.рт.ст), различие не достоверно. Из этого следует, что гипотензивного эффекта на глаз при установке на орган зрения неактивных электродов не выявлено.

Следующий этап исследований заключался в оценке воздействия электронейростимуляции на гидродинамику глаза при частоте 77 Гц. Именно при этой частоте экспериментальными исследованиями выявлено воздействие на препарат гладкой мышцы. Использовали параорбитальные электроды. Они устанавливались на орган зрения, воздействие осуществлялось чрескожно. Основными требованиями были сухость кожи, которая оказывает значительное изменение электропроводности. Также недопустимым считали использование лечебных и косметических кремов за 2-3 часа до воздействия. Прибор имеет систему обратной связи, позволяющий измерять электропроводность в реальном времени и обеспечивать одинаковые электрические параметры непосредственно на коже параорбитальной зоны.

Через 30 минут после сеанса электронейростимуляции (длительностью 10 минут) производили измерение внутриглазного давления на бесконтактном тонометре. Среднее значение внутриглазного давления составило 19.5 ± 2.1 мм.рт.ст. Снижение внутриглазного давления продолжалось в течение 6 часов после сеанса электронейростимуляции. Минимальное значение внутриглазного давления составило 15 мм.рт.ст., максимальное – 19 мм.рт.ст. (17.2 ± 2.1 мм.рт.ст.). Изменение уровня внутриглазного давления происходило в течение 3 часов. В период 3-6 часов внутриглазное давление оставалось на уровне 17.3 ± 2.5 мм.рт.ст. Возрастные показатели не выявили различий в группе мужчин и женщин (17.5 ± 2.3 и 17.7 ± 2.6 мм.рт.ст. соответственно). Более значимым фактором оказался возраст обследуемых. У лиц молодого возраста (20-30 лет) средний уровень снижения внутриглазного давления составил 3.2 мм.рт.ст., в возрастной группе 30-40 лет – 3.8 мм.рт.ст., 40-60 лет – 4.2 мм.рт.ст.

Обсуждение полученных результатов

Клинические результаты подтвердили эффект воздействия на гидродинамику глаза. Активация цилиарной мышцы, в частности, радиальной ее части (мышцы Брюкке) приводит к снижению внутриглазного давления. Мышца Брюкке соединена с трабекулярной системой, которая регулирует отток внутриглазной жидкости. Сокращение мышцы и растяжение трабекулы увеличивает диаметр отверстий в пористой структуре трабекулы, что обеспечивает увеличение оттока внутриглазной жидкости. Усиление гипотензивного эффекта в возрастной группе старше 40 лет возможно обусловлено тем, что именно в этом возрасте происходит снижение активности мышцы. По результатам исследований была подана заявка на изобретение «Способ динамической электронейростимуляции мышц цилиарного тела».

Заключение

Установлен эффект воздействия на гладкую мышцу внешним электростимулирующим воздействием при частоте 77 Гц. Низкочастотные и высокочастотные режимы не оказывают стимулирующего воздействия на мышцу. Клинические исследования, произведенные в различных возрастных группах подтверждают предположение о влиянии электронейростимуляции на гидродинамику глаза. Метод является физиологическим, что обеспечивает значительные перспективы его использования в клинической практике при патологических изменениях в дренажной системе глаза.

Визуализация дегенеративных изменений межпозвонковых дисков

В.Ф. Спириин, О.В. Фадеев, В.В. Бакуткин, Н.Е. Комлева, В.О. Скворцов

В настоящее время проблема роста заболеваний периферической нервной системы и опорно-двигательного аппарата, связанных с патологией межпозвонковых дисков продолжает оставаться актуальной. Она затрагивает экономические аспекты, вопросы своевременной диагностики и оказания медицинской помощи больным, а также профилактику этих заболеваний [5, 6, 10].

Причинами возникновения и прогрессирования дегенеративных процессов в межпозвонковых дисках являются не только естественные, инволютивные, но и неблагоприятные факторы внешней среды, и, в частности, производственные [5, 6, 13].

Результаты исследований, проводимых в последние годы, позволяют сделать вывод о том, что формирование профессионально обусловленных заболеваний периферической нервной системы и опорно-двигательного аппарата связано с патологическими изменениями в межпозвонковых дисках, на которые воздействует целый ряд повреждающих факторов [5, 9].

Так, например, у работников сельского хозяйства на первый план выступает воздействие производственных факторов риска повреждения межпозвонкового диска : неблагоприятный микроклимат, общая и локальная вибрация, физические перегрузки, подъем и перемещение тяжестей, работы, связанные с локальным и региональным мышечным напряжением и т.д . При этом, по данным Саратовского НИИ сельской гигиены Роспотребнадзора, на вертеброгенно обусловленные заболевания периферической нервной системы приходится 27,3% в структуре общей профессиональной заболеваемости [6].

В настоящее время наблюдается тенденция к увеличению количества пациентов с первично установленными профессиональными заболеваниями периферической нервной системы: за последние 5 лет их количество возросло на 18%, при этом доля пациентов работоспособного возраста составляет 43,4% [6].

Межпозвонковый диск представляет собой образование, расположенное между телами двух смежных позвонков, и, являющееся основным опорно-амортизирующим элементом позвоночника, который обеспечивает возможность различных движений позвоночного столба. Диск состоит из центрально расположенного пульпозного ядра, окруженного фиброзным кольцом, волокна которого вплетаются в терминальные замыкательные пластинки гиалинового хряща, соединяющегося с телом выше и ниже лежащего позвонка. Пульпозное ядро нормального межпозвонкового диска представляет собой гелеобразную массу и содержит хорошо гидратированные коллагеновые и эластические волокна. Устойчивость к механическим нагрузкам, тургорное давление, прочность межпозвонкового диска и амортизационные свойства позвоночника в целом обеспечиваются постоянством морфологических свойств матрикса пульпозного ядра и фиброзного кольца [8, 9, 13].

Воздействие специфических патогенетических факторов и естественные инволютивные изменения приводят к нарушениям структуры диска, начиная с молекулярного и клеточного уровня, и заканчивая деструкцией диска с формированием клинически значимых проявлений. В течение жизни человека эти изменения в дисках происходят стереотипно, что позволило многим исследователям разработать несколько классификаций дегенеративных изменений в дисках по разным показателям. Так, в классификации Пфирманна используются данные о видимых изменениях в диске по результатам магнитно-резонансной томографии, Существуют также классификации по анатомическим характеристикам, с учетом возрастного аспекта, по результатам дискографии и т.д. [7, 12, 17].

Для получения данных о наличии дегенеративно-дистрофических изменений в межпозвоночном диске с возможностью визуальной оценки используются различные виды инструментальных обследований: компьютерная томография, ультразвукография и магнитно-резонансная томография, имеющие различную степень информативности [4].

Мы провели сравнительный анализ возможностей каждого из указанных видов диагностики с целью выявления наиболее предпочтительного для количественной оценки степени дегенерации межпозвоночного диска.

Компьютерная томография. Среди лучевых методов диагностики дегенеративно-дистрофических изменений позвоночника в настоящее время широко используется компьютерная томография. В основе компьютерной томографии лежит рентгенологический метод, позволяющий получить поперечные послойные изображения позвоночника, дифференцировать интраспинальные структуры, а также выявлять различия в плотности нормальных и патологически измененных тканей. Она основана на измерении и сопоставлении показателей поглощения рентгеновского излучения различными структурами. Компьютерная томография позволяет детально визуализировать структурную дезорганизацию межпозвоночного диска, что позволяет считать компьютерную томографию одним из основных методов диагностики, помогающих с высокой точностью выявить костно-хрящевые изменения и патологию мягких тканей. Однако детализировать изменения в межпозвоночных дисках, оценить степень их дегидратации данный метод не позволяет [1].

Ультрасонография позвоночника позволяет определять изменения эхогенности, размеров и структуры пульпозного ядра и фиброзного кольца. Однако, у метода имеются и определенные недостатки: низкая разрешающая способность, ограниченная конечным размером ультразвукового пучка, искажение изображения, вызванное рефракцией акустической волны в диске, погрешности измерения, обусловленные сопряжением фазы при регистрации сигналов приемником и появлением неоднородного шума в распределении коэффициента затухания главным образом по краям диска. В результате влияния этих факторов полученная информация носит скорее качественный, а не количественный характер [2].

Магнитно-резонансная томография (МРТ) в настоящее время является основным диагностическим методом, с помощью которого возможно детализировать структуру межпозвоночного диска. Используемые в МРТ особенности визуализации объекта исследования в магнитном поле, в зависимости от последовательности прилагаемых полей, позволяют получить изображение диска в различных проекциях в T2-режиме, что наиболее информативно для определения степени дегидратации, а следовательно, и дегенерации диска [3, 11, 14, 15].

Наиболее типичными признаками дегенеративно-дистрофических изменений в межпозвоночном диске, выявляемыми при помощи МРТ являются изменения внутридискового пространства (пульпозного ядра и фиброзного кольца) и изменения замыкательных пластинок.

Начальными проявлениями дегенеративно-дистрофических изменений пульпозного ядра являются изменение высоты диска и снижение интенсивности сигнала в T2-режиме из-за дегидратации, связанной с дегенеративными изменениями. Так, при сравнении межпозвоночных дисков 16-летних и 80-летних пациентов с использованием сканирования T2-режиме были обнаружены четкие различия в интенсивности сигнала и содержании воды в пульпозном ядре, что подтверждается гистобиохимическими исследованиями [14, 15].

Таким образом, сравнительный анализ различных методов исследования межпозвоночных дисков выявил их различную информативную ценность. Наиболее информативным методом, позволяющим получать объективные данные визуализации межпозвоночного диска, является МРТ, которая отвечает всем необходимым требованиям по разрешающей способности, возможности получения изображений, оценке степени

выраженности патологических изменений, а также возможности количественной оценки полученных данных.

1. Учитывая, что в заключениях по результатам МРТ, врачами лучевой диагностики редко описываются количественные характеристики дегенеративных изменений межпозвоночного диска, мы разработали алгоритм цифрового анализа МРТ изображений диска.

2. В исследование были включены МРТ изображения межпозвоночных дисков пациентов, проходивших обследование на томографе HITACHI APERTO с величиной магнитного поля 0.4 Тл. Критериями исключения из исследования стали: все воспалительные заболевания позвоночника, травмы позвоночника, опухолевые процессы и системные заболевания соединительной ткани, обострение хронических заболеваний у пациентов. В исследование вошли МРТ изображения межпозвоночных дисков, полученные от 150 пациентов. Эти изображения были разделены нами на возрастные группы, по 20 пациентов в каждой.

3. Предварительное заключение о состоянии межпозвоночных дисков у обследуемых было получено от двух независимых врачей лучевой диагностики.

4. В своей работе мы использовали классификацию дегенеративных изменений Пфирманна, поэтому на последующих этапах исследования мы использовали следующие критерии дегенеративных изменений: характер яркости диска, интенсивность сигнала от диска, высота диска.

5. При работе над алгоритмом цифрового анализа мы учитывали, что качество изображений, полученные от разных пациентов, а тем более сделанных на разных томографах может отличаться, поэтому, в первую очередь, было решено стандартизировать показатели качества вычислением интегрального показателя, учитывающего особенности МР изображения, его яркость и контрастность:

$$Q=LQ \times KQ \times RQ \times KC,$$

где LQ- показатель адаптации зрительной системы,

KQ- показатель полноты использования градаций серого,

RQ- показатель резкости изображения,

KC- показатель контрастности изображения

6. Следующим этапом цифрового анализа стало автоматическое выделение из МР изображения позвоночного столба с определением его отдела и формированием набора микроизображений межпозвоночных дисков данного отдела позвоночника со смежными позвонками.

7. Учитывая, что изображение диска является черно-белым, для оценки яркости и интенсивности сигнала от диска мы использовали алгоритм вычисления среднего уровня яркости и среднеквадратичного отклонения яркости от среднего уровня. Это позволило дифференцировать межпозвоночные диски по степени дегенерации.

Средний уровень яркости и среднеквадратичное отклонение яркости от среднего уровня. Анализ данного признака позволяет определить распределение и количество пикселей в пределах изображения межпозвоночного диска, начиная от самых ярких (эквивалентных восприятию белого, т.е. соответствующих нормальному) до самых темных (означающих дегидратацию диска, или дегенерацию). Среднеквадратичное отклонение в сторону наибольшей яркости свидетельствует о достаточной гидратации диска, т.е. о его «нормальном» состоянии. Напротив, отклонение в сторону наименьшей яркости указывает на дегидратацию, а следовательно — дегенерацию диска.

Высота диска. Вычисление высоты диска позволяет определить соответствие или несоответствие диска норме, с учетом распределения высоты остальных дисков в отделе позвоночника: увеличению высоты диска в каудальном направлении, за исключением диска L5-S1. Анализ по данному признаку позволяет определить:

- высоту всех межпозвоночных дисков в отделе позвоночника,
- индивидуальную для каждого пациента степень увеличения высоты диска,

- межпозвонковый диск, имеющий высоту, не соответствующую нормальной в данном отделе позвоночника.

Оценка правильности формы диска. При анализе межпозвонкового диска по данному признаку учитывается степень отклонения его формы от «идеальной». Программа определяет степень кривизны верхней или нижней границы межпозвонкового диска, что дает возможность предполагать наличие или отсутствие деформации/разрыва фиброзного кольца и смещение пульпозного ядра диска, свидетельствующие о дегенерации.

Таким образом, в результате цифрового анализа были получены количественные данные, которые соотносятся с критериями дегенерации межпозвонкового диска по классификации Пфирманна, позволяют дать объективную оценку степени дегенерации диска и могут быть использованы для обоснования врачебного заключения по МРТ-изображению, а также для формирования базы данных и телемедицинских методов консультативной помощи в коммуникативной информационной среде.

Список литературы

1. Васильев А.Ю., Витько Н.К. // Радиология-практика. 2001. №1. С. 6-16
2. Кинзерский А.Ю., Бурулев А.Л. Ультразвуковое исследование в диагностике остеохондроза поясничного отдела позвоночника // Материалы научной конференции "Современные подходы к диагностике и лечению нервных и психических заболеваний". 2000. СПб. С. 493
3. Лихачевская М. А., Здоровец Л. А., Зюзькова И. В., Шиленок С. П. // Новости лучевой диагностики. 1998. № 4.С.24-25
4. Михайлов А.Н. Выбор метода визуализации при дегенеративно-дистрофических поражениях позвоночника // Материалы научно-практической конференции «Новые технологии в медицине: диагностика, лечение, реабилитация». 2002. С. 34
5. Подчуфарова Е.В. // Русский медицинский журнал. 2003. Т. 11. № 25. С.1395-1402
6. Снижение факторов профессионального риска и обеспечение безопасных условий труда работников АПК //Сборник научно-методических документов / Под ред. Спирина В.Ф. ФГУН Саратовский НИИСТ Роспотребнадзора. 2006. -96 с
7. Fardon D.F., Milette P.C. // Spine. 2001. № 5. P. 93-113
8. Humzan M.D., Soames R.W. // Anat. Rec. 1988. № 4. P. 337-356
9. Martin M.D., Boxell C.M., Malone D.G. // Neurosurg. Focus. 2002. №13. P.1-6
10. Maniadakis N, Gray A. //Pain. 2000. V. 84. N.1. P.95-103
11. Modic M.T., Pavlicek W., Weinstein M.A., et al. // Radiology. 1984.№ 152. P. 103-111
12. Pffirrmann Ch. W. A., Metzdorf A., Zanetti M., et al. //SPINE. 2001. V. 26. N.17. P. 1873-1878
13. Roberts S. // Biochemical Society Transactions. 2002. № 30. P.864–869
14. Sethet L.A., Yu S, Haughton V.M, et al. // Radiology. 1990. № 177. P. 385-388
15. Terti M., Paajanen H., Looft M., et al. // Spine. 1991. № 16. P.629-634
16. Videman T, Battie M.C et al. // Spine. 1995. V. 20. № 8. P.928-935
17. Yu S., Haughton V.M., Sethet L.A. et al. // Radiology. 1989.№ 170. P.523-526

Многофункциональный отальмологический лечебно-диагностический комплекс

В.В. Бакуткин, В.Ф. Спирин, О.В. Фадеев, И.В. Бакуткин

В настоящее время нагрузки на зрительный аппарат глаза неуклонно возрастают. Многие факторы (внедрение компьютерной техники, ухудшение экологической обстановки) крайне негативно воздействуют на нервно-мышечный аппарат глаза. В свою очередь это приводит к появлению таких заболеваний, как близорукость, спазм аккомодации, катаракта, макулярные дистрофии. Особенно заметное ухудшение зрительных функций отмечено в возрасте 40-60 лет. Около 80 процентов людей в этом возрасте имеют различные нарушения зрительных функций (Либман Е.С. 2008 г). Функции центрального зрения (центральная острота зрения, частотно-контрастная

чувствительность) исследуются с помощью различных приборов. Центральная острота зрения определяется с помощью таблицы Сивцева-Головина, опто типов, проекторов знаков. Физической основой для определения остроты зрения являются угловые размеры объекта, значениями нормы считается величина в 1 градус.

Стандартная методика исследования имеет ряд многочисленных недостатков: расположение на расстоянии 5 метров (эту величину нельзя считать максимальной для зрения вдаль), зависимость от условий освещения, фиксированность расположения опто типов и т.д. Поэтому создание нового поколения приборов для исследования центральной остроты зрения и частотно-контрастной чувствительности представляет значительный научно-практический интерес. Другим направлением в исследовании нарушений зрительных функций является создание методов их коррекции с помощью приборных средств. Оптимальным следует считать объединение этих функций, то есть создание офтальмологического комплекса.

Целью работы являлось создание офтальмологического лечебно-диагностического комплекса.

Совместно с ФГУП НПО «Алмаз» было создано устройство для исследования функций центрального отдела сетчатки и коррекции его нарушений. Главным элементом устройства является его оптическая система, которая позволяет создавать изображения непосредственно на сетчатке глаза. Устройство имеет возможность электрического управления процессом смены опто типа, изменения в широких пределах его угловых размеров, формы и ориентации при неизменном положении опто типа в поле зрения устройства. В устройстве используется транспарант с электрически управляемым пропусканием для воспроизведения заданной формы опто типа. В качестве такого элемента используется жидкокристаллический транспарант. В данном устройстве опто тип может формироваться под воздействием электрических сигналов как на оптической оси изображающей оптической системы, так и в некотором месте в стороне от оптической оси. Можно формировать один опто тип или сразу группу опто типов в различных местах транспаранта и, соответственно, в различных местах поля зрения на сетчатке глаза. Специальная форма электродов такого транспаранта или матричный набор электродов транспаранта позволяют изменять его пропускание в областях, соответствующих по форме и размерам форме и размерам того или иного опто типа. Электрическое управление локальным светопропусканием транспаранта осуществляется с помощью специального блока электронного управления - блока команд и управления, который формирует электрический сигнал, подаваемый на соответствующие электроды.

В данном устройстве глаз пациента должен располагаться по отношению к изображающей системе на определенном расстоянии, чтобы изображение источника, формируемое изображающей оптической системой, находилось в области зрачка пациента. Такое расположение глаза обеспечивает формирование практически проекционного изображения опто типа на сетчатку. В этом случае при достаточно малом размере источника и, соответственно, малом размере его изображения, свет проникает в глаз только через малую область роговицы и хрусталики глаза. Следовательно, преломляющие свойства этих сред глаза оказывают пренебрежимо малое влияние на процесс формирования изображения. Кроме этого, формирование малого изображения источника света в области зрачка глаза позволяет решать и другую важную задачу, связанную с определением остроты зрения при катаракте хрусталика. В этом случае в хрусталике образуются помутнения, препятствующие формированию четкого изображения на сетчатке. Однако в этих помутнениях, как правило, существуют области прозрачности. Направляя сфокусированный пучок света в эти области (формируя в них изображение источника света) с помощью данного устройства можно получить четкое изображение опто типа на сетчатке катарактального глаза пациента.

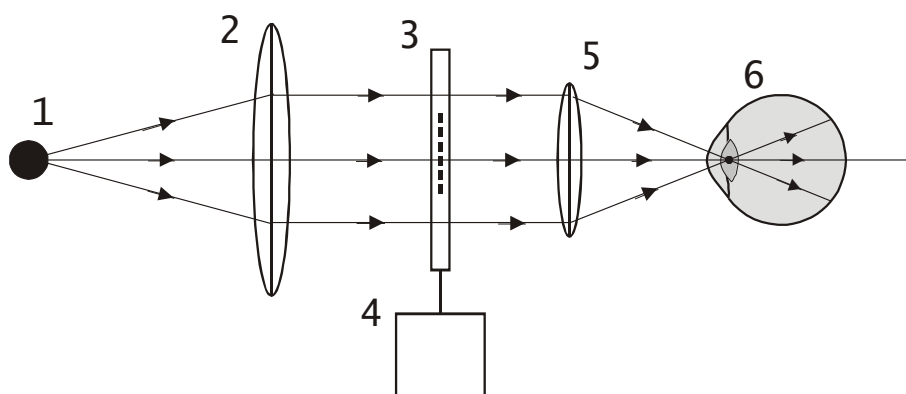


Рис. 1 Оптическая схема установки

1 - источник света; 2 – конденсор; 3 - жидкокристаллический транспарант; 4 - блок управления; 5-оптический элемент; 6 - глаз пациента

Управление прибором осуществляется с помощью компьютерной программы, которая может работать как в автоматическом так и ручном режимах. Возможно установление любых значений по размерам опотипов, их расположение (в виде линий) вертикально, горизонтально или под углом 45 градусов, что позволяет ориентировочно определять меридиан астигматизма.

Основные отличия прибора:

- совместимость результатов с традиционной методикой;
- отсутствие влияния аккомодации;
- возможность проведения исследования в любых условиях;
- высокая электробезопасность;
- диапазон измерения -от 0.05 до 2.0 ед остроты зрения;
- компактность (устанавливается на столе, не требуется 5 метров для исследования);
- исключает возможность аггравации и симуляции.

В терапевтической части модели введены дополнительные элементы:

- трехкомпонентный источник света, позволяющий производить хроморетинометрию в RGB – диапазоне,
- плавно изменять фоновую освещенность при исследовании, что позволяет получить дополнительную функцию обследования, которая называется визоконтрастометрия.

Данная функция является важным показателем центральной функции сетчатки.

Введена дополнительная функция, имеющая новую функцию стимуляции сетчатки. В качестве стимулирующего фактора используются параметры изменения цвета (основные цвета: красный, зеленый, синий). Фотостимулирующая терапия используется при дистрофиях сетчатки, глаукоме, зрительном утомлении, амблиопии, косоглазии. Возможно сочетанное воздействие – изменением фонового освещения, угловых размеров стимулирующего объекта. Изменение размеров объекта в широком диапазоне также является стимулирующим фактором. Данный эффект может быть использован в лечении амблиопии с возможностью текущего контроля эффективности лечения при использовании тестового режима. Для обеспечения данных свойств в оптическую систему устройства вводится блок получения цветового фона с помощью соответствующих фильтров или светодиодов. Остальные функции обеспечиваются программными средствами через блок управления.

Клинические результаты

Отбор обследуемых осуществлялся методом случайной выборки. Исследование остроты зрения на приборе осуществлялось с согласия пациента.

Всем обследуемым применяли следующие методы обследования:

- исследование остроты зрения на приборе и по таблице Сивцева-Головина,

- определение периферического поля зрения на шаровом периметре,
- биомикроскопия,
- офтальмоскопия.

Возраст обследуемых от 18 до 74 лет.

Женщин 48, мужчин 32.

Клинически здоровые лица - 28 человек.

Неосложненная миопия в сочетании с астигматизмом - 20 пациентов,

Степень выраженности миопии варьировала от -3,0 Д до -6,0 Д.

Катаракта начальной стадии - 12 человек.

Глаукома (первичная открытоугольная) - 8 человек.

Диабетическая ретинопатия - 3 человека.

Зрительное утомление - 9 чел.

Диапазон остроты зрения составлял у таблицы от 0,1 до 1,0 (у прибора от 0,01 до 2,0)

Острота зрения по таблице Сивцева-Головина при значениях в интервале от 0.1 до 0.3 полностью соответствовала данным полученным при измерении прибором. Установлено, что данные полученные с помощью прибора имеют меньшую градацию (имеется возможность получать точность измерений в десятых.) Совпадение результатов - 89%. Более точные данные получены с помощью прибора. Методика проста для использования, понятна для пациентов. Среднее время исследования с помощью прибора составляло около 1 минуты.

Все вышесказанное, позволяет заключить, что устройство может быть широко использовано в клинической практике, создание дополнительных программ позволит ввести режим исследования частотно-контрастной чувствительности.

Лечебная часть прибора использует те же оплотипы в качестве стимулирующих объектов при спазме аккомодации, амблиопии, миопии. Изменение параметров (яркости объекта, частоты расположения элементов оплотипа) можно расценивать как стимулирующий фактор при одновременном контроле терапевтического эффекта.

Прибор компактен, имеет автономные источники питания, может использоваться в самых различных условиях, в том числе экстремальной медицины.

Заключение

Разработан офтальмологический лечебно-диагностический комплекс, который позволяет производить комплексную оценку состояния функций центрального зрения, корректировать нарушения, используя лечебные методики.

Лазерные технологии при создания биосовместимых материалов и внутрикостных имплантатов

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

Введение

Проблемы восстановления кости, утраченной в результате патологического процесса или травматического повреждения, в современной медицине являются актуальными. Для решения задач исправления дефектов и лечения повреждений костных структур широко используются внутрикостные имплантаты, которые применяются при лечении дефектов зубных рядов, черепно-лицевого скелета, костей опорно-двигательного аппарата, испытывая воздействия не только биологических, но и механических функциональных факторов. Конструкция современных дентальных имплантатов должна отвечать как медико-биологическим требованиям, так и новейшими технологическими достижениям. В связи с этим считается, что наибольшая эффективность применения

костных имплантатов достигается за счет использования их комбинированной конструкции, включающей металлическую несущую основу с необходимыми биомеханическими качествами, а также керамическое покрытие, обладающее биоактивностью. С развитием нанотехнологий все большее распространение приобретает конструкция металлического имплантата с наноструктурированной поверхностью, модифицированной электрофизическими или электрохимическими методами. Под модификацией следует понимать обработку поверхностного слоя цельного материала воздействием концентрированного потока энергии (КПЭ), либо нанесением микро- или наноструктурного покрытия. Среди таких апробированных технологий обработки КПЭ, как ионно-лучевые, газотермические, электролитические и другие, продолжают развиваться перспективные лазерные технологии [1,2].

В данной работе рассматриваются лазерные технологии, применяемые в приборостроении для эффективного создания внутрикостных имплантатов и необходимых биосовместимых материалов (рис. 1). При этом основным условием применения того или иного технологического метода является возможность формирования биоактивной поверхности на биосовместимом материале. Последние научные достижения свидетельствуют о повышенной биоактивности поверхности, наноструктурированной различными способами. Помимо этого, многочисленные исследования указывают на то, что лазерное воздействие на биокерамические и биоинертные поверхности способно усиливать разрастание костных клеток на поверхности в условиях *in vitro* [2-5].

Особое значение имеет комплексный метод плазменно-лазерного формирования покрытий. Это связано с тем, что плазменное напыление как эффективный способ создания функциональных биопокровов обуславливает появление некоторых нежелательных последствий, компенсация которых возможна дополнительной лазерной обработкой [6].

Приоритетными направлениями использования лазера в биомедицинском материаловедении являются методы формообразования имплантата и покрытия на нем, например, селективного спекания порошкового материала, импульсного осаждения покрытия, оксидирования поверхности, а так же способы упрочнения структуры материала и его повышения коррозионной стойкости. Развитие такого рода процессов во времени определяется разного рода эмиссионными и структурными процессами, термомеханическими эффектами, физическими переходами, поверхностными химическими реакциями и другими фундаментальными физическими явлениями. Отдельно можно выделить лазерную модификацию биоматериалов с образованием микро- и наноструктур на поверхности либо в поверхностном слое, которая может базироваться, например, на высокотемпературных процессах обработки, приводящих к абляции или возбуждению пространственно-временных гидродинамических неустойчивостей поверхности [7,8].

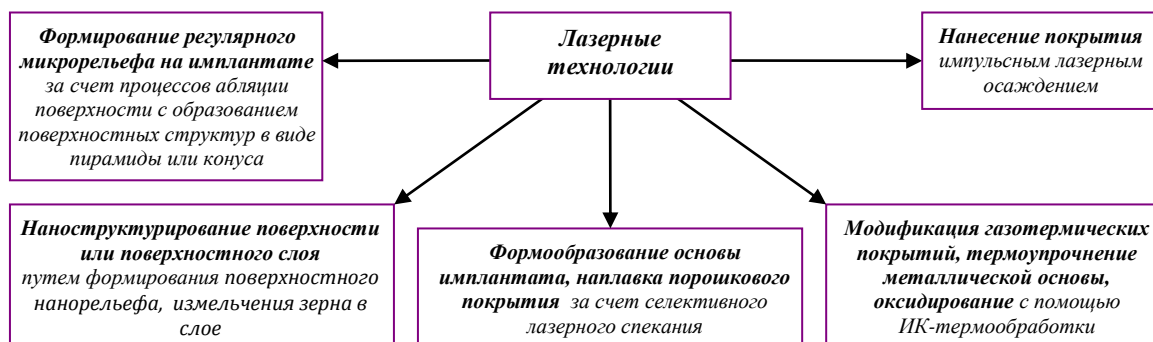


Рис.1. Виды лазерных технологий, используемых при создании внутрикостных имплантатов

Формирование упорядоченного микрорельефа лазером

В зависимости от типа лазерного излучения и физико-механических свойств обрабатываемого материала реализуются различные способы их взаимодействия. Примером характерной особенности импульсного лазерного воздействия на твердое тело при высокой плотности мощности является упорядоченное разрушение с испарением и образованием поверхностных крупномасштабных ($d=5-20$ мкм) периодических множественных структур в виде пирамид или конусов [8-11]. Лазерная абляция как явление удаления макроскопического количества материала с поверхности под действием лазерного излучения может быть реализована различными механизмами. В зависимости от технологических параметров обработки можно выделить механизмы испарения, термоударного разрушения, развития ударной волны и некоторые другие [1,8,13]. Для обработки лазерными импульсами длительностью от $\tau=10^{-3}-10^{-9}$ с характерным является взаимодействие излучения с материалом по типу «нагрев-плавление-испарение (взрывной выброс)» материала, что определяет образование зоны термического влияния; в зависимости от материала ее размеры могут достигать десятков мкм. При использовании более коротких импульсов, составляющих $\tau=10^{-9}-10^{-14}$ с, реализуется иной механизм разрушения – «нагрев–абляция», где расплавленная фаза практически исключена, а также отсутствует зона термического влияния. Точность обработки при этом может лежать в пределах нескольких нанометров и выше. Выбор длительности импульса излучения зависит от типа лазера и режимов генерации (таб. 1) [13].

Образование и развитие упорядоченных микроструктур наиболее просто осуществляется при испарении материала в атмосфере воздуха или в жидкостях. Часто для этого применяется несколько типов лазерных источников, например Nd:YAG-лазер ИК-диапазона с длиной волны $\lambda=1,06$ мкм. Частоту следования импульсов обычно выбирают в пределах 1-10 Гц при плотности энергии $E=20-50$ Дж/см². Излучение фокусируется на поверхность металлической мишени в пятно диаметром от 10 до 100 мкм. Другой тип источника излучения – лазеры видимого диапазона излучения, например, лазер на парах меди с параметрами $\lambda=510,6$ нм, $\tau=20$ нс, частотой следования импульсов $f=7,5$ кГц и плотностью энергии на поверхности мишени $E=30$ Дж/см², диаметр сфокусированного пятна составляет от 10 до 60 мкм. Такие структуры получены в атмосфере воздуха на поверхности монокристаллического кремния, а также германия и титана и кроме того, на подложках из бронзы и меди, погруженных в дистиллированную воду или этанол [9,10,14]. К другому типу применяемых лазеров относятся лазеры УФ-диапазона – эксимерные газовые лазеры с длиной волны $\lambda=193$ нм (ArF), 248 нм (KrF), 353 нм (XeF), позволяющие уменьшить зону термического влияния в металлах [15,17].

Таблица 1. Различные длительности импульса лазеров и варианты их реализации

Длительность воздействия, с	Варианты реализации (тип лазера, режим модуляции)
Миллисекунды, 10^{-3}	Nd:YAG-лазер — режим свободной генерации, импульсный CO ₂ -лазер, сканирующий CO ₂ -лазер, сканирующий Nd-YAG-лазер, сканирующий Ar-ion-лазер
Микросекунды, 10^{-6}	Nd:YAG-лазер: акусто-оптическая модуляция, электро-оптическая модуляция, диодная накачка, импульсный CO ₂ -лазер
Наносекунды, 10^{-9}	Азотный лазер, лазер на парах меди, эксимерные лазеры
Пикосекунды, 10^{-12}	Nd:YAG-лазер: режим самосинхронизации импульсов, эксимерные лазеры
Фемтосекунды, 10^{-15}	Ti-сапфир-лазер: режим самосинхронизации импульсов, эксимерные лазеры
Аттосекунды, 10^{-18}	Ti-сапфир-лазер

На основе положений геометрической оптики следует считать, что минимальный диаметр пятна d_0 в фокусе для лазерного гауссового одномодового пучка с поперечным распределением интенсивности определяется выражением: $d_0 = 1,26 \frac{\lambda}{D} F$, где D - диаметр пучка на выходе, F - фокусное расстояние, $1,26 \frac{\lambda}{D} = \theta$ - угол расходимости по классической дифракции. На данном основании можно утверждать, что минимальный размер структур, получаемых лазерной абляцией, можно создать используя УФ-излучение.

В последнее время широко применяется способ создания микроструктур при фемтосекундной длительности импульса [16,17]. В этих условиях реализуются другие более сложные механизмы взаимодействия лазерного излучения с веществом. Как правило, они объясняются результатом интерференции падающего излучения с поверхностными электромагнитными волнами (ПЭВ). Например, для модификации титановой пластины на воздухе используется многократное воздействие в точке от 10 до 230 импульсов при плотности энергии $Q=0,75$ Дж/см² [16]. Пространственный период микроконусных структур, развивающихся в процессе лазерного испарения, составляет 10-20 мкм с углом при вершине $\sim 20-25^\circ$. При этом важное значение имеет направленность излучения: изменение угла наклона от 20 до 80° обеспечивает повышение шероховатости до $R_{\max}=150$ мкм относительно $R_{\max}=10$ мкм при перпендикулярном падении [18,19].

Наличие определенной шероховатости, пор или углублений на поверхности внутрикостной части имплантата способствует адгезии остеогенных клеток, фибро- и остеобластов, синтезу специфических белков и факторов роста, что в конечном итоге позволяет достичь увеличения площади костной интеграции [20-22]. Например, преобразование гладкой структуры поверхности имплантатов из титана и корунда в грубошероховатую повышает их остеокондуктивные свойства, что сказывается на благоприятном характере взаимосвязи между имплантатом и костью [5]. Вокруг имплантатов с гладкой поверхностью образуется фиброзная ткань с различной степенью выраженности, а при шероховатой поверхности — имеет место аппозиционное костеобразование [23,24]. Таким образом, формирование микроструктур на поверхности может использоваться как способ повышения биосовместимых качеств имплантата [21]. Другим применением метода создания упорядоченного микрорельефа может являться способ предварительной подготовки поверхности перед газотермическим напылением, например, для увеличения прочности сцепления покрытия за счет повышения уровня шероховатости [19].

Формирование нанорельефа и наноструктурного поверхностного слоя

В связи с широким спектром режимов и возможностями лазерной обработки представляется затруднительным выделить единую технологию лазерного наноструктурирования материала с созданием на поверхности характерных периодических наноразмерных структур. Данные исследования проводятся практически во всем диапазоне длин волн лазерного излучения: от области УФ-эксимерных лазеров с $\lambda=193$ нм до области ИК-лазеров с $\lambda=10,6$ мкм на твердом активном (Nd:YAG-лазер), либо газовом элементе (Ar, CO₂) при непрерывной или импульсной накачке. Длительность импульса и формируемая плотность мощности в экспериментах также выбираются из широкой области значений, как правило, равных $\tau=10^{-3}-10^{-15}$ с и $q=10^4-10^{12}$ Вт/см² соответственно. Помимо режимов, влияние на процесс модификации оказывают состав атмосферы и физико-механические свойства поверхностного слоя материала, например, чистота и кристаллическая структура. Таким образом, из-за различной длины волны излучения, особенностей поглощения материалом и других параметров и явлений в зоне воздействия формируемые наноструктуры на поверхности имеют различные объяснения их природы. Среди них выделяют абляционное происхождение, гидродинамические

нелинейные процессы, интерференция падающего лазерного излучения с поверхностными плазмонно-полярионными волнами, образованными в результате изначальных случайных поверхностных неоднородностей и др. Получаемые наноструктуры могут иметь вид протяженных борозд, столбов, поверхностных дефектов кристаллической структуры и др. (рис. 2). При этом в одном режиме облучения могут образовываться субмикронные элементы размерами как до 100 нм, так и более 500 нм [7,8,25-29].

Известна возможность образования наноструктур на поверхности твердых тел (в поверхностном слое) при воздействии лазерных импульсов, приводящих к оплавлению поверхностного слоя [30, 31]. Авторами предложена модель, согласно которой при высоких скоростях охлаждения $\varepsilon=10^7\text{-}10^6$ °C/с возможно формировать в объеме слоя зародыши кристаллов размерами $r=10\text{-}100$ нм. Такие значительные скорости охлаждения возможны при сверхкоротких длительностях импульса (менее 10^{-9} с). Показано, что многократное облучение поверхности нитрида кремния мощными наносекундными импульсами F₂-лазера ($\lambda=157$ нм) приводит к ее оплавлению и формированию нанорельефа [31].

Наибольший интерес представляют разработки наноструктурирования титана, например, создание нанорельефа на поверхности, как одного из основных материалов медицинских имплантатов. Экспериментально показано, что переход на наноструктурный уровень взаимодействия искусственных и естественных тканей обеспечивает ускоренное и лучшее приживление имплантатов [32-34].

Как для создания микроструктур, так и наноструктурирования поверхности металлов активно используют излучение фемтосекундной длительности. В этом случае за счет разделения во времени процессов поглощения излучения в веществе и термической диффузии происходит значительное уменьшение области термического разрушения, что в результате обеспечивает необходимую размерность получаемых структур.

При исследовании обработки сухой поверхности титана фемтосекундными лазерными импульсами отмечено, что увеличение плотности энергии излучения приводит к уменьшению периода образующихся наноструктур, при этом обработка титана в воде характеризуется уменьшением периода до 90 нм [28].

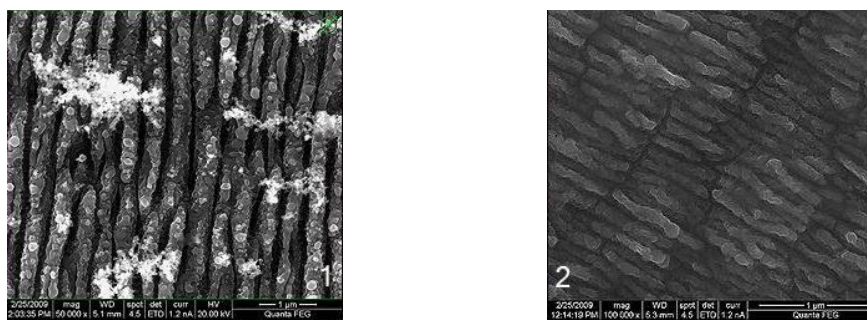


Рис.2. СЭМ-изображения периодических наноструктур на сухой (1) и влажной (2) поверхности титана [28]

Формирование периодического нанорельефа в виде протяженных элементов поверхности с размерами до 500 нм можно получить при воздействии пространственно модулированного излучения за счет интерференции двух или более волн, падающих на поверхность под прямым или при отклонении $\pm 12^\circ$ [27,33,34]. Для этого используется излучение второй гармоники Nd:YAG-лазер с $\lambda=532$ нм длительностью импульса $\tau\sim 12$ нс, $f=10$ Гц, количеством импульсов в точке около 100–200 импульсов, при изменении плотности энергии в диапазоне 10–70 мДж/см². Аналогичный эффект интерференции излучения также возможно получать через маску в виде проецируемых на поверхность шаблонов [35]. Кроме того, применяется комбинация лазерного пучка с механическим воздействием иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет последовательно

индуцировать изменение рельефа материала в ряде поверхностных нанометровых областей [36-37].

В то же время, многие исследователи указывают на то, что физические механизмы образования подобных структур с размерами, значительно меньшими, чем длина волны используемого излучения, еще окончательно не выяснены. Можно утверждать, что в настоящее время идет процесс накопления как экспериментального материала, так и теоретических представлений о явлении наноструктуризации.

Импульсное лазерное осаждение покрытий (PLD-процесс)

Технология импульсного лазерного осаждения позволяет формировать тонкопленочные металлические и кальций-фосфатные покрытия на биосовместимом материале, которые могут характеризоваться наноструктурированным составом [38]. Технологический процесс осаждения покрытий проводится в вакуумной камере при абляции мишени с использованием импульсных лазеров на твердом активном элементе, либо эксимерных газовых лазеров. Можно выделить важнейшие технологические параметры лазерного воздействия, оказывающие влияние на рост и физико-механические свойства получаемых пленок, к которым относятся:

- плотность энергии излучения, от которой зависит энергия и скорость абляционных частиц, от которого, в свою очередь, зависит степень ионизации абляционного материала и стехиометрия пленки, а также скорость осаждения и роста пленки,
- температура на поверхности, оказывающая влияние на шероховатость покрытия и плотность нуклеации, которая, как правило, уменьшается с повышением температуры подложки,
- состояние поверхности подложки (предварительная обработка, морфология, наличие дефектов), влияющее на зарождение и рост покрытия,
- рабочее давления в камере системы напыления, обеспечивающее необходимую стехиометрию поверхности,
- расстояние от подложки до мишени.

Разработаны методы лазерного напыления кальций-фосфатных керамик на поверхность пористых и непористых биосовместимых имплантатов [39-44,76]. Для этого часто используется излучение УФ-эксимерных лазеров с $\lambda=248\text{nm}$ (KrF), $\lambda=193$ (ArF) при $\tau \geq 20\text{ns}$, $E=3-7$ Дж/см², либо импульсных твердотельных Nd:YAG-лазеров 3-й гармоники с $\lambda=355\text{nm}$. При скорости осаждения порядка 17 Å/мин были получены покрытия толщиной 1-3 мкм (рис. 3) [45].

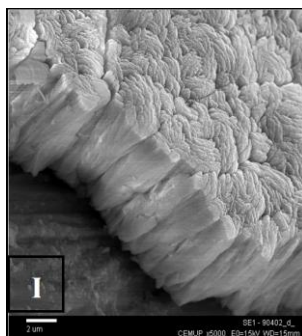


Рис. 3. Покрытие из гидроксиапатита на основе Ti-6Al-4V, полученное импульсным лазерным осаждением [45]

Кальций-фосфатные покрытия характеризуются стекловидной структурой гидроксиапатита (ГА) и α -трикальцийфосфата (α -ТКФ), что выявляется по рентгеновским дифрактограммам. Отмечено, что содержание ТКФ снижается с уменьшением скорости осаждения, при этом на минимальной скорости фиксируется наличие только фазы ГА

[42,45]. Указанный состав покрытия отвечает необходимым критериям биосовместимости, в частности, стабильности механических свойств и способности к резорбции.

Лазерное осаждение металлов в кислород-содержащей среде создает условия получения наноструктурных оксидных покрытий. Результаты исследования показывают, что повышение давления в камере с 13,3 до 133 Па приводит к увеличению среднего диаметра первичных наночастиц от 5,9 до 32 нм. Дальнейшее увеличение давления приводит к уменьшению среднего диаметра наночастиц [46]. Облучение эксимерным KrF лазером пленок TiO, осажденных на стеклянные подложки, приводит к образованию микрокристаллических структур размером 5-10 нм. С увеличением числа импульсов облучения постепенно формируются кристаллы TiO₂ со структурой рутила [47].

Лазерная абляция для формирования потока осаждаемых частиц, имеет определённые недостатки, к которым относится низкий коэффициент использования материала мишени. Интенсивное испарение происходит из узкой зоны эрозии, определяемой размером фокального пятна ($\sim 10^{-2}$ см²), и вследствие этого формируется лишь небольшая площадь осаждения (~ 10 см²). Значение коэффициента полезного использования материала мишени при лазерном напылении составляет 1-2 % и менее. Повышение однородности плёнок и увеличения срока службы мишени требует использования скоростной системы плоскопараллельного сканирования мишени, что позволяет избежать перекрытия соседних фокальных пятен, и, вследствие этого, локального перегрева мишени и образования на ней глубоких кратеров, что в целом существенно усложняет конструкцию внутрикамерного устройства и сам процесс напыления. Несмотря на это, осажденные покрытия обладают высокими биоактивными качествами. Как было отмечено, на поверхности современных имплантатах создают специальный макро- и микрорельеф. Тонкое покрытие повторяет рельеф подложки, тем самым не изменяя заданную морфологию поверхности.

Среди биокерамических покрытий дентальных имплантатов распространены оксиды биоинертных металлов, например оксид титана [48]. Альтернативой электрохимическим способам оксидирования титана является лазерное оксидирование в кислородной среде [49-51]. Кроме того, предлагается проводить оксидирование металлической поверхности, заключающийся в нанесении на подложку перекиси водорода с последующим воздействием лазерным либо световым лучом видимой или ультрафиолетовой области спектра [52]. Так же известно, что оксидные покрытия титана способны повышать его износостойкость, представляющей актуальность для медицинских имплантатов, установленных с натягом [53].

Селективное лазерное спекание (SLS-процесс) при формообразовании основы имплантата или наплавке порошкового покрытия

Распространенная область применения лазера – *термическая обработка материалов*, используется в технологии формообразования, например, спекания или с целью изменения структурно-фазового состояния и физико-механических характеристик для придания новых свойств. При этом используются режимы лазерной обработки с непрерывным или импульсным характером воздействия с высокой энергией излучения, обеспечивающей термическое воздействие, достаточное для переплавления металлов и керамики [54-56]. Применяемая SLS-технология представляет собой способ создания трехмерного объекта из порошкообразных материалов за счет спекания при помощи лазера. С использованием трехмерного компьютерного моделирования в камеру дозированно подается порошок, где послойно спекается лазерным излучением.

Разработаны методы послойного селективного лазерного спекания функциональных имплантатов на основе титана и никелида титана, в том числе послойная наплавка порошка титана на титановый имплантат (рис. 4). В качестве рабочего материала для пористых имплантатов используются порошки титана и никелида титана дисперсностью 0,05 мм и 0,25 мм соответственно.



Рис. 4. Послойная наплавка порошкового титана на титановый имплантат (1) и спеченный из металлического порошка зуб (2).

Модификация газотермических покрытий. Термоупрочнение металлической основы

Комплексные технологии лазерной обработки материалов в сочетании с плазменным напылением, воздействием ультразвука и др., обеспечивают получение требуемых физико-механических свойств. Так, например, распространены технологии газотермического напыления покрытий в сочетании с лазерным облучением подложки в одном техпроцессе или с последующей лазерной обработкой напыленных покрытий [57-61,75]. Газотермическое напыление является распространенным методом формирования кальций-фосфатных покрытий на имплантатах. Применение биосовместимых материалов можно обуславливать концепцией системы ГА-ТКФ с возможностью регулирования кинетики резорбции путем заданного изменения соотношения фаз менее растворимых (ГА) и более растворимых (ТКФ) в одном материале [62]. Двухфазные материалы системы ГА-ТКФ могут быть получены как механическим смешиванием компонентов, так и термической обработкой кальций-дефицитного апатита ($\text{Ca:P}=1,5-1,67$) при температуре $>700\text{ }^\circ\text{C}$, получаемого, к примеру, осаждением из растворов [63].

Несмотря на известные преимущества метода плазменного напыления, получаемое покрытие имеет некоторые недостатки: неравномерность толщины, аморфизация структуры, появление нежелательных фаз, таких как дикальцийфосфат (ДКФ), CaO и т.д. При плазменном напылении покрытий из ГА существует противоречие между получением плотной структуры покрытия, состоящей из аморфных частиц, и более ускоренным растворением этих частиц в организме. Это противоречие можно устранить последующей термообработкой аморфного ГА покрытия с целью перевода его в кристаллическое состояние (рис. 5) [64-67].

Лазерный нагрев является более предпочтительным, чем печной, так как обеспечивает локальность воздействия и возможность значительного сокращения времени пребывания металла при температурах интенсивного окисления и газонасыщения поверхностных слоев. Этот процесс можно рассматривать с точки зрения импульсной ориентированной кристаллизации аморфного слоя [68]. При этом, скоростной лазерный нагрев в сравнении с печным вообще не приводит к образованию нежелательных в покрытии фаз типа Ca_4PO_9 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, P_2O_5 , CaO , CaTiO_3 , Ti_3P , т.е. не наблюдается глубокого распада ГА, а фазы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaHPO_4 сохраняют фармакологические свойства ГА покрытия [62,63,69].

Любые биосовместимые покрытия должны обладать необходимыми параметрами износостойкости и коррозионной стойкости. Так, например, дентальный имплантат с покрытием, установленный в челюстную кость, испытывает циклические жевательные нагрузки, а так же воздействие щелочно-кислой среды ротовой полости.

После лазерного воздействия за счет высоких скоростей охлаждения, составляющих ≈ 10 град/с, в металлах происходят своеобразные, недостижимые традиционными методами, структурные превращения, приводящие к повышению твердости поверхностных слоев. Данный процесс обычно называют лазерным упрочнением. Известно, что лазерная обработка ведет к снижению прочностных свойств

при циклических нагрузках под напряжением [70-71]. Доказано, что импульсное облучение поверхности лазерным лучом с энергией импульса 15-20 Дж, временем импульса 1,5-1,8 мс, с диаметром пучка 2 мм в атмосфере гелия при давлении $3 \cdot 10^5$ Па приводит к повышению износостойкости [72]. Вероятнее всего, это связано ростом микротвердости при незначительном увеличении среднего размера зерен [73]. При таких режимах достигаются низкие значения глубины упрочненного слоя величиной до 0,3 мкм. Обработка же титана в воздушной среде лучом лазера с перекрытием соседних треков $\approx 0,8 \pm 0,1$ диаметра луча при времени взаимодействия луча с обрабатываемой поверхностью в пределах $0,6 \leq t \leq 1,5$ с и скоростью его перемещения в области $0,2 \leq V \leq 1,5$ см/с, обеспечивает максимальную глубину упрочненного слоя до значений 100-170 мкм. При использовании плотности мощности излучения $q = 10^3 - 10^4$ Вт/см². Техническим результатом такого метода является повышение износостойкости и долговечности за счет увеличения глубины упрочненного слоя [74]. Кроме того, обработка CO₂-лазером газотермического цинкового покрытия мощностью 4,6 кВт при диаметре пятна 4 мм существенно улучшает противокоррозионные свойства во влажной атмосфере [75]. Экспериментально показано повышение коррозионной устойчивости биосовместимой металлической подложки после лазерной ИК-обработки [76].

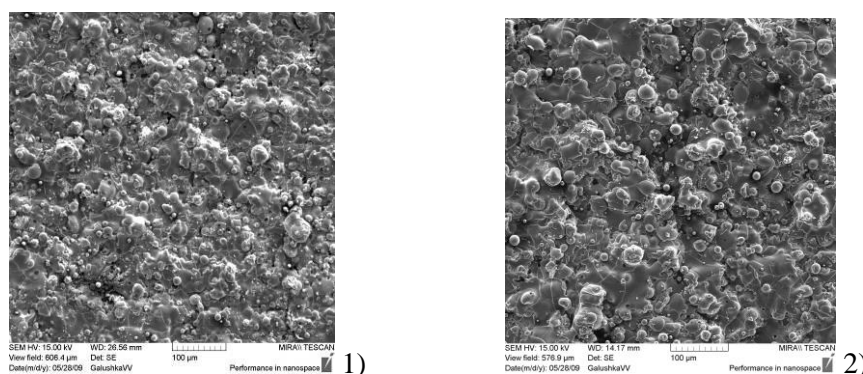


Рис.5. Морфология плазменного ГА покрытия до лазерной обработки 1) и после 2)

В отличие от известных способов термообработки с целью объемного упрочнения материала лазерное воздействие на ряд материалов особенности. Процесс, происходящий на поверхности и имеющий большую степень локализации, не создает деформаций изделия, а локализация термического воздействия позволяет реализовать поверхностное упрочнение на определенных участках детали. Скорости нагрева и охлаждения в зоне термического воздействия лазерного облучения достаточно велики и составляя величину порядка миллиона градусов в секунду, практически исключают выдержку при высокой температуре, при этом величина нагрева может принимать значения выше температуры плавления или испарения.

Выводы

Значительные различия физико-химических и механических свойств имплантата и костной ткани предполагают, что прочность соединения будет зависеть не только от организации химической связи, но и от оптимальной макро- и микроструктуры поверхности имплантата. В настоящее время изготовители внутрикостных имплантатов, например, торговых марок: Alpha Bio, Bicon, Nobel Biocare, ЛИКо, НИТОР и др., создают микрорельеф различного вида по запатентованным технологиям либо за счет создания биоактивного покрытия, либо модифицированием поверхности (ионно-лучевым, электрохимическим или другими методами).

Высокая мощность, локальность воздействия, возможность изменения режимов в широких пределах и управления свойствами слоев при формировании качеств биосовместимости позволяет использовать лазерные методы для решения ряда

перспективных задач. Из рассмотренных технологических методов лазерного модифицирования качеств биосовместимости наилучшие медико-технологические результаты могут обеспечить методы наноструктурирования поверхности имплантатов, являющиеся наиболее перспективными.

Достаточно универсальным можно считать способ лазерного оксидирования, благодаря тому, что оксид титана с одной стороны повышает биоактивные качества поверхности, с другой – увеличивают износостойкость поверхностного слоя. Лазерное упрочнение целесообразно использовать для повышения прочности апикальной (пришеечной) части имплантата и других поверхностей имплантата с покрытием, испытывающих нагрузки трения при установке в костное ложе, а также для повышения биомеханических качеств и коррозионной стойкости.

Значение характера морфологии поверхности в способности материалов создавать оптимальные пространственные условия для 3-х мерного образования костной ткани, не угнетая при этом ее остекондукции, подтверждается данными, полученными при использовании имплантатов со специально обработанной шероховатой поверхностью. Поэтому способ создания регулярного микрорельефа, основанный на процессе испарения вещества под воздействием лазерного излучения, следует считать высокоэффективным и перспективным в применении к изготовлению костных имплантатов. Для этой цели могут использоваться лазеры, создающие при фокусировке излучения плотность мощности достаточную для испарения материала.

Необходимые исследования проведены на оборудовании ЦКП «ЛиОТП».

Список литературы

1. Вейко В.П., Петров А.А. Опорный конспект лекций по курсу «Лазерные технологии». Раздел: Введение в лазерные технологии.– СПб: СПбГУ ИТМО, 2009 – 143 с
2. Henrich A., Dengler K., Koerner T., et al. // *Lasers Med. Sci.* 2008. V. 23.N. 1. P. 55-58.
3. Teixeira S., Monteiro F.J., Ferraz M.P., et al. // *Journal of biomedical materials research. A.* 2007. V.81. № 4. P. 920-929.
4. Gotz H.E., Muller M., Emmel A., Holzwarth U. // *Biomaterials.* 2004. V.25. № 18. P.4057-4064.
5. Marticorena M., Corti G., Olmedo D., et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. V.59. P. 662-665.
6. Khor K.A., Teoh L.L., Tarn S.C. // *Biomaterials.* 1996. №17. P. 1901-1904.
7. Мирзоев Ф.Х. // *Квантовая электроника.* 1996. Т. 23. №9. С. 827-830.
8. Прокошев В.Г. Микро- наноструктуры и гидродинамические неустойчивости, индуцированные лазерным излучением на поверхности твердых тел, и их диагностика методами лазерной и зондовой микроскопии: Автореф. дис. ... доктора физ.мат. наук. Новосибирск, 2008. - 41 с.
9. Воронов В.В., Долгаев С.И., Лаврищев С.В. и др. // *Квантовая электроника.* 2000. Т.30.№8. С. 710-714
10. Казакевич В.П., Симакин А.В., Шафеев Г.А. // *Квантовая электроника.* 2005. №35. С. 831-834
11. He Yunfeng, Du Dong, Sui Bo, Xiong Lijuan. // *Proc. SPIE.* 2002. 4915. P. 187-192
12. Крапивко Г.И. // *Технологические процессы и оборудование.* 2005. №2. С. 53-55
13. Вейко В.П. Опорный конспект лекций по курсу «Физико–технические основы лазерных технологий». Раздел: Технологические лазеры и лазерное излучение. Изд. 2–е, испр. и дополн.– СПб: СПбГУ ИТМО, 2007. – 52 с.
14. Зуев Д.А., Рочева В.В., Хайдуков Е.В., Храмова О.Д. и др. Модификация поверхности кристаллического кремния под действием наносекундных импульсов второй гармоники *Nd:YAG* лазера / // Тр. X межвузовской научной школы молодых специалистов "Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине" 23-24 ноября 2009 г. - 2009.- С. 83-86
15. Kai D., Knobbe E.T., Parkhill R.L., Yinmin W. // *IEEE J. Selected topics in quant. El.* 2000. V.6. P. 689
16. Tsukamoto M., Kayahara T., Nakano H., et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. V. 59. P. 666-669
17. Wang H. // *Rare metals.* 2009.V. 29. No. 3. P.272-275
18. Baburaj E. G., Starikov D., Evans J., Shafeev G. A., Bensaoula A. // *Int. J. Adhes. and Adhes.* 2007. V.27. № 4. P. 268-276
19. Заявка 102007023 Германия, МПК С 23 С 4/02 (2006.01), В 23 К 26/40 (2006.01). Daimler AG. N 102007023418.1; Заявл. 18.05.2007; Опубл. 20.11.2008. Нем. Gruner M., Haug T., Lahres M., Methner O., Neufang O. Verfahren zum aufräumen von oberflächen für die spätere aufbringung von spritzschichten
20. Bowers K.T., Keller J.C, Randolph BA et al. // *Int. J. Oral Maxillofac. Implants.* 1992. V.7. P.302-310
21. Cooper L., Masuda T, Whitson W. et al. // *Int. J. Oral Maxillofac. Implants.* 1999. V.14. P.37-47
22. Hure G., Donath K., Lesourd M. et al. // *Int. J. Oral Maxillofac. Implants.* 1996. V.11. P.506-511

23. Корж Н.А., Кладченко Л.А., Малышкина С.В. // Ортопедия, травматология и протезирование. 2008. №4. С. 5–14
24. Duguay N., Petite A., Arnaud E. // Ann.Chir. Plast. Esthet. 2000. V.45. №3. P. 364–376
25. Макин В. // Фотоника. 2009. №14. С.16-20
26. Лапшин К.Э., Обидин А.З. Токарев В.Н., Хомич В.Ю. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2. №11-12. С. 50-57
27. Ясинский В.М., Ивакин Е.В., Суходолов А.В. и др.// VII Международный семинар. Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии. г. Минск, 1–3 ноября 2006 г.- С.37-42
28. Голосов Е. В., Емельянов В. И., Ионин А. А., Колобов Ю. Р. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. вып. 2. С. 116-120
29. Миронов Б.Н., Асеев С.А, Макин В.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. вып. 4. С. 299-302
30. Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. // ДАН. 2008. Т. 419. №6. С.754-758
31. Лапшин К.Э. , Обидин А.З. , Токарев В.Н. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2008. №1. С.43-49
32. Webster T.J., Ejiiofor J.U. // Biomaterials. 2004. V. 25. № 19. P. 4731-4739
33. Liu H., Webster T.J. // Biomaterials. 2007. V. 28. №2. P. 354-369
34. Ejiiofor J.U., Webster T.J. // Int. J. Powder Met. 2004. V. 40. №2. P.43-53
35. Такао Н., Okoshi M., Inoue N. // Jap. J. Appl. Phys. 2005.V. 44. P. 241
36. Jersch J., Demming F., Dickmann K. // Appl. Phys. A. 1996.V. 64. P. 29
37. Huang S.M., Hong M.H., Lu Y.F., Luk'yanchuk B.S., et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 3268
38. Koshizaki N., Narazaki A., Sasaki T. // Appl. Surface Sci., 2002. - vol. 197-198.- P. 624-627
39. Пат 7001672 США, МПК⁷, B32B 15/01, B32B 15/16. Medicine Lodge, Inc., Justin Daniel F., Stucker Brent E. Laser based metal deposition of implant structures
40. Воложин А.И., Лиханов В.Б., Докторов А.А. и др. // Стоматология. 1996. №6. С. 4-7
41. Dostálová T., Jelínek M., Himmlová L., Grivas Ch. // Laser Physics. 1998. V. 8, №. 1. P. 182–186
42. Neleaa V., Morosanub C., Iliescuc M., Mihailescu I.N. // Applied Surface Science. 2004. V. 228. P. 346–356
43. Fu Liu, Ying Song, Fu Ping Wang // Key Engineering Materials. 2007.V. 336 – 338. P. 1670-1672
44. Jedynski M., Hoffman J., Moscicki T., Mroz W // http://www.materialscience.pwr.wroc.pl/ap/articles/ms_2010_024.pdf
45. Ferraz M. P., Monteiro F. J., D. Gião, Leon B. etc. // Key engineering materials. 2004. P. 347-350
46. Koshizaki Naoto, Narazaki Aiko, Sasaki Takeshi // Appl. Surface Sci. 2002. V. 197-198. P. 624-627
47. Ichikawa Yo, Setsune Kentaro, Kawashima Syun-ichiro, Kugimiya Koichi // Jap. J. Appl. Phys. Pt 2. 2001. V. 40. № 10A. P. 1054-1057
48. Родионов И. В. Бутовский К.Г. // Инженерная физика. 2009. N 1. С. 17-22.
49. Прибытков Д. М., Ховив Д. А. Лазерно-термическое окисление тонких пленок титана 6 Международная конференция "Рост монокристаллов и тепломассоперенос" (ICSC-2005), Обнинск, 25-30 сент., 2005: Сборник трудов. Т. 1. Обнинск: ФЭИ. 2005.- С. 150-154
50. Koshizaki Naoto, Narazaki Aiko, Sasaki Takeshi //Appl. Surface Sci. 2002.V. 197-198. P. 624-627
51. Lavisse L., Grevey D., Langlade C., Vannes B. // Appl. Surface Sci. 2002. V.186. № 1-4. P. 150-155
52. Method of forming an oxide film on a metallic member Пат. 6589365 США, МПК 7 С 23 С8/00. Matsumoto Dental Univ., Ito Michio. N 10/260572; Заявл. 01.10.2002; Оpubл. 08.08.2003; НПК 148/241
53. Zhang Kun, Luo Geng-xing, Chen Guang-nan // Heat Treat. Metals. 2005. V.30. № 3. P. 8-10
54. Шишковский И.В., Тарасова Е.Ю., Журавель Л.В. // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. Вып.5. С.81–86
55. Гуреев Д.М., Ружечко Р.В., Шишковский И.В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т.26. Вып. 6. С.84-89
56. Грицанок М.В., Сабакаев А.Д. Экспериментальное обоснование применения пористых имплантатов, полученных методом селективного лазерного спекания Сборник тезисов докладов 74 итоговой конференции СНО "Человек и медицина XXI века: традиции, инновации и приоритеты российской науки", Самара, 2006.- С. 84-85.
57. Мурзин С.П. // Лазерная техника и технология. 2002. С. 81-86
58. Пат. РФ 2165997, МКИ7 С 23 С 4/12 // Гришанов В.Н., Мордасов В.И., Мурзин С.П., Складенко К.В. Способ лазерно-газотермического нанесения покрытия: Бюл. 12. 27.04.2001
59. В.А.Iwamoto N., Umasaki N., Endo S. Laser treatment of plasma-sprayed ceramic coatings // Adv. Therm. Spray. ITSC'86 Proc. 11th Int. Therm. Spray. Conf., Montreal, Sept. 8-12, 1986. New York, e. a.. 1986. - pp. 563-568
60. Астапчик С. А., Ваганов В. В., Голубев В. С., Пинчук Г. Ю. // Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. н.- 1995. № 3. С. 3-9
61. Ravi V.G., Gandhi S.A., Guo X.Z., Margolies // Journal of Thermal Spray Technology. 2008. V. 17(1). P. 82-90.
62. Баринов С.М. // Успехи химии. 2010. Т. 79. №1. С.15-32
63. Корж Н.А., Кладченко Л.А., Малышкина С.В. // «Ортопедия, травматология и протезирование». 2008. №4. С. 5–14

64. Папшев В.А., Лясников В.Н., Кочубей В.И., Сурменко Е.Л. и др. // Проблемы оптической физики и биофотоники». Материалы 13-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике. 21-24 сентября 2009 г. Саратов. 2009. с. 73-77
65. Khor K.A., Teoh L.L., Tarn S.C.// *Biomaterials*. 1996. №17. P. 1901-1904
66. Saton S., Danjyo A., Goto M., Yamabe C., etc. // *Proceedings of the 2004 FEL Conference*, 2004. – pp. 695-698
67. Roy M, Bandyopadhyay A., Bose S. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V.91. P. 3517–3521
68. Двуреченский А.В. // Соросовский образовательный журнал. 2004 Т.8. №1. С. 108-114
69. Шевченко И.А. Игин В. И.. Тухфатуллин А.Л., и др.// Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. С. 41-44
70. Постников В.С., Томинский В.Р., Будцова В.В. Лазерное упрочнение поверхности титана // Межвузовский сборник научных трудов. г. Пермь, 1991 г.- С. 74-78
71. Томашов Н.Д., Чукаловский Т.В. и др. // *Защита металлов*. 1987.Т.23. №3. С. 338-393
72. Langstaff S., Sayer M, Smith T.JN. etc. // *Biomaterials*. 1999.V. 20. P. 1727-1741
73. Пат. 2183692, C22F1/18, C23C8/16. Рыбин В.В., Горынин В.И., Попов В.О. и др. Способ лазерного упрочнения поверхности титана и его сплавов
74. Муратов В. С., Морозов А. П. Изменение физико-механических свойств поверхностных слоев титана под воздействием лазерного излучения / *Высокие технологии в машиностроении: Материалы Международной научно-технической конференции, Самара, 19-21 окт., 2005. Самара: Изд-во СамГТУ, 2005.- С. 198-199*
75. Ларионов В. П., Болотина Н. П., Винокуров Г. Г. (Институт физико-технических проблем Севера СО РАН) Влияние лазерной обработки на износостойкость плазменных покрытий *Наука - пр-ву. 2004.- №9.- С. 34-36*
76. Cui Zhen-duo, Yang Xian-jin, Zhu Sheng-li // *Heat treated metals*. 2001. №3. P. 4-6.

Лазерная микроперфорация кожи *in vivo* как метод повышения эффективности проникновения наночастиц

*Э.А. Генина, Л.Е. Долотов, Е.А. Зубкина, А.Н. Башкатов, В.В. Тучин,
Г.Н. Маслякова, И.В. Ярославский, Г.Б. Альтиулер*

Исследована возможность доставки суспензии наночастиц TiO₂ в полиэтиленгликоле в кожу *in vivo*. Для достижения наибольшей эффективности проникновения частиц через эпидермис в более глубокие слои дермы использована комбинация лазерной фракционной абляции кожи и ультразвукового воздействия. Проанализированы фотографии поверхностей кожи, ОКТ изображения исследуемых участков кожи, полученные в ходе эксперимента, а также снимки гистологических срезов биопсийного материала, взятого с участков воздействия.

Введение

В настоящее время актуальной задачей дерматологии является неинвазивное внедрение лекарственных препаратов, биосовместимых красителей, микро- и наночастиц и других агентов в кожу с целью фотодинамического и фототермического воздействия на новообразования, скрытые в толще ткани. Кроме того важной проблемой, требующей решения, является повышение контраста визуализации объектов исследования внутри ткани. В качестве контрастных веществ для ОКТ [1,2] и многофотонной томографии кожи [3,4] широко используются наночастицы TiO₂, ZnO, Ag и другие. Однако существование защитного барьера кожи делает задачу внедрения наночастиц в кожу трудновыполнимой.

Для преодоления защитного барьера кожи используются различные методы: втирание [3,4], лазерная абляция поверхности кожи [5], ультразвуковые [6] и фотомеханические волны [7], механическая [8] и фототермическая микроперфорация эпидермиса [9]. Метод внедрения наночастиц и распределения их под поверхностью кожи с помощью механической микроперфорации и ультразвукового (УЗ) воздействия был предложен в работе [1]. Глубина, на которой обнаруживались золотые наночастицы, при таком способе введения, составляла порядка 100 мкм.

В данной работе предложен новый метод доставки наночастиц в кожу *in vivo* на глубину до 400 мкм с помощью фракционной абляции поверхности кожи и УЗ

воздействия для возможного выявления новообразований, скрытых в толще ткани и фотодинамического и фототермического воздействия на них.

Материалы и методы

В работе использовались наночастицы диоксида титана (TiO_2) размером $\sim 100\text{-}500$ нм. Для улучшения проникновения частиц в кожу готовилась суспензия наночастиц в полиэтиленгликоле с молекулярным весом 300 (ПЭГ-300). Концентрация наночастиц в суспензии ПЭГ-300 составляла 0.5 г/мл (в эксперименте на животном) или 0.08 г/мл (в эксперименте на человеке-добровольце). В суспензию добавлялся раствор хлоргексидина, обладающий асептическим действием, в пропорции 3:2.

Для создания микроканалов в коже использовалась лазерная система Lux2940 (Palomar Medical Products Inc., США), которая представляет собой эрбиевый лазер с длиной волны излучения 2940 нм, позволяющий проводить фракционную абляцию, т.е. испарение микроучастков кожи лазерным лучом с последующим восстановлением кожи [10]. На рисунке 1 представлены внешний вид лазерной системы.



Рис.1 Лазерная система Lux2940 для фракционной абляции

Для эксперимента применялись следующие насадки лазерной системы:

- 1) «500 optics» – насадка, с помощью которой в коже создаются 169 вертикальных проколов на площади $8 \times 8 \text{ мм}^2$.
- 2) «Groove optics» – насадка, с помощью которой создаются 5 равномерно расположенных горизонтальных насечек на площади $8 \times 8 \text{ мм}^2$.

Результат действия насадки «500 optics» представлен на рисунке 2: *a* - фотография обработанной поверхности и *б* - изображение вертикального сечения кожи *in vivo*, полученное с помощью ОКТ. Рисунок 3 показывает результат действия насадки «groove optics»: *a* - фотография обработанной поверхности и *б* - изображение вертикального сечения кожи *in vivo*, полученное с помощью ОКТ.

Энергия импульсов составляла 1.1 Дж, длительность – 5 мс, количество импульсов - 3. При этом глубина микроканалов составляла ~ 100 мкм, диаметр ~ 20 мкм при использовании насадки «500 optics» и соответственно ~ 250 мкм и 50 мкм при использовании насадки «groove optics».

После создания микроканалов на исследуемые участки кожи наносилась суспензия частиц. Для ультразвуковой (УЗ) обработки использовался стандартный медицинский УЗ излучатель Dynatron125 (США). Излучатель работал в непрерывном режиме с частотой 1 МГц. Плотность мощности и время воздействия варьировались в различных экспериментах. Схематично процесс внедрения частиц в кожу изображен на рисунке 4.

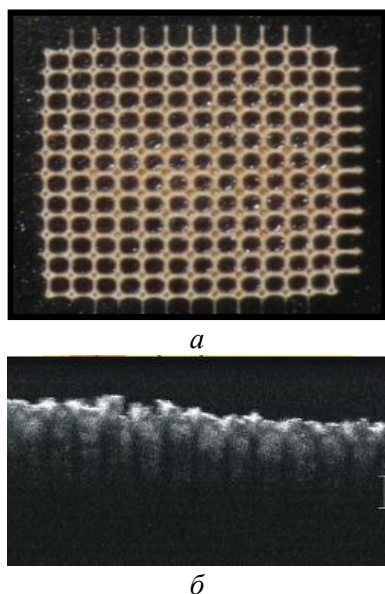


Рис. 2 Результат действия насадки «500 optics», (а) – вид сверху (фотография), (б) – вид сбоку (ОКТ изображение кожи *in vivo*. Высота отметки справа соответствует размеру 100 мкм)

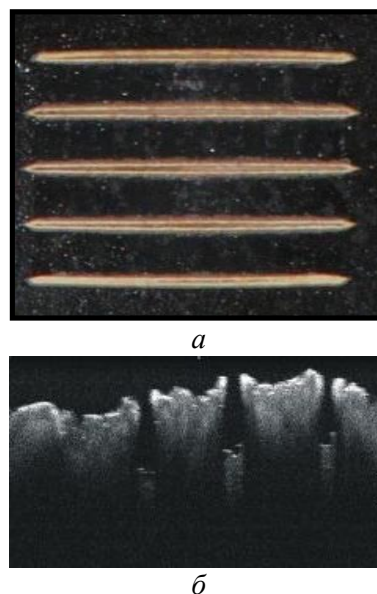


Рис. 3 Результат действия насадки «groove optics», (а) – вид сверху (фотография), (б) – вид сбоку (ОКТ изображение кожи *in vivo*. Высота отметки справа соответствует размеру 100 мкм)

Исследования транспорта наночастиц TiO_2 в коже проводились на животном на базе Первой ветеринарной клиники г. Саратова. В качестве объекта исследования использовался участок кожи на спине мини-свиньи - самца. Возраст животного составлял 2.5 месяца, вес - 15 кг. На исследуемый участок кожи месяцем ранее была нанесена татуировка для обозначения места воздействия. Животное было анестезировано 2%-ным раствором ксилазина, объем инъекции составлял 2 мл.

Перед началом эксперимента с исследуемого участка кожи был удален волосяной покров с помощью крема-депилятора, после чего кожа была продезинфицирована 90%-спиртовым раствором. Создание микроканалов на каждой зоне осуществлялось лазерным импульсом с помощью насадки «groove optics». Время УЗ воздействия в экспериментах составляло 5 и 15 мин для двух участков при плотности мощности 1.5 Вт/см^2 . После окончания обработки частицы с исследуемых участков кожи удалялись с помощью дистиллированной воды, затем на кожу наклеивался бактерицидный пластырь. Наблюдения проводились в течение трех недель. Затем с исследуемых участков кожи стандартным методом бралась биопсия и готовились гистологические срезы. Для лучшей визуализации препараты окрашивались гематоксилин-эозином.

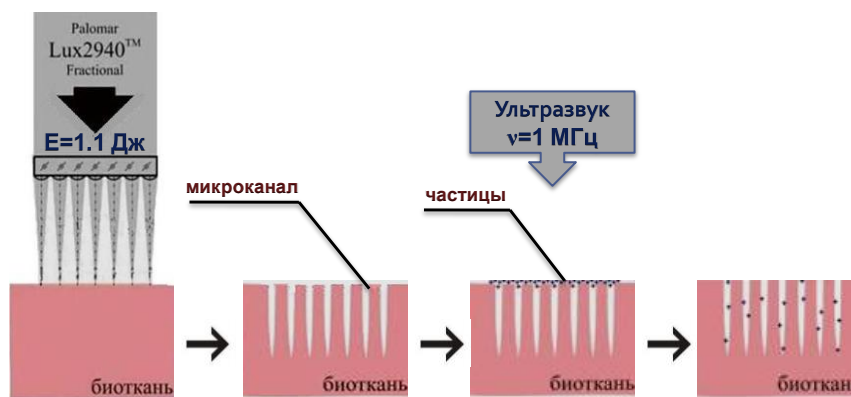


Рис.4 Схема процесса внедрения наночастиц в кожу

Эксперимент проводился также на участке кожи человека, расположенной на внешней стороне предплечья. Перед началом эксперимента с исследуемого участка кожи был удален волосяной покров с помощью крема-депилятора, после чего кожа была продезинфицирована 90%-спиртовым раствором. Создание микроканалов в коже осуществлялось лазерным импульсом с помощью насадки «500 optics». Время УЗ воздействия составляло 1 минуту, плотность мощности 0.3 Вт/см². После окончания обработки частицы с исследуемого участка удалялись с помощью дистиллированной воды, затем на кожу наклеивался бактерицидный пластырь. Наблюдения проводились в течение 10 дней.

Контроль за транспортом наночастиц в ткани кожи осуществлялся с помощью оптического когерентного томографа Thorlabs Spectral Radar OCT OCP930 (Germany) на длине волны 930 нм.

Каждое наблюдение сопровождалось фотографированием поверхности кожи камерой Nikon D80 (Япония).

Результаты и обсуждение

На рисунках 5 и 6 представлены серии фотографий участков кожи мини-свиньи до (см. рис. 5а и 6а) и после введения наночастиц и УЗ обработки в течение соответственно 5 и 10 минут. Непосредственно после обработки на коже животного наблюдалась эритема, которую можно видеть на фотографиях 5б и 6б, сделанных сразу после эксперимента. Микронасечки, заполненные наночастицами, хорошо видны на перекрестиях татуировочных линий (см. рис. 5 в,в и 6 в,в). Через неделю после эксперимента наблюдалось отшелушивание верхнего слоя эпидермиса, поврежденного микроперфорацией (см. рис. 5г и 6г). Через две-три недели насечки были практически не видны, однако в месте нанесения насечек наблюдалось небольшое осветление цвета кожи и частичное затмение татуировок (см. рис. 5 д,е и 6 д,е).

Эффект осветления кожи можно объяснить присутствием в ней некоторой части частиц, не вышедших на поверхность кожи. После зарастания микроканалов наночастицы, внедренные на глубину, большую толщины эпидермиса (100-150 мкм) остаются в дерме кожи, создавая подобие рассеивающего экрана и, как следствие, выравнивают цвет кожи.

Это подтверждается результатами гистологического анализа. Гистологические срезы позволили наблюдать локализацию наночастиц в глубоких слоях кожи. На рисунке 7 представлен гистологический препарат, изготовленный из биопсийного материала кожи участка №2. На снимке гистологического среза хорошо видны проникшие вглубь частицы диоксида титана (области, отмеченные стрелками). По полученному снимку можно оценить глубину проникновения наночастиц вглубь кожи, которая варьируется от 300 до 400 мкм, что свидетельствует о проникновении частиц под эпидермис.

Для мониторинга изменения состояния кожи в процессе ее заживления записывались ОКТ изображения кожи. Полученные изображения представлены на рисунке 8. На ОКТ изображении интактной кожи (см. рис. 8а) в верхней части видна граница между эпидермисом и дермой, в глубине дермы видны неоднородности, связанные, видимо, с наличием мелких кровеносных сосудов, сальных и потовых желез. На изображениях, сделанных сразу после лазерного воздействия (см. рис. 8б) видно появление периодических полос, которое объясняется созданием в коже периодических микроканалов. Результат внедрения наночастиц в микроканалы виден как появление на изображении периодических контрастных участков (см. рис. 8в). На рисунке 8г хорошо видны области локализации наночастиц под поверхностью кожи на следующий день после обработки. В дальнейшем наблюдалось зарастание микроканалов (см. рис. 8д), появление на поверхности кожи отшелушивающихся участков (см. рис. 8е) и восстановление целостности кожного покрова (см. рис. 8ж). После 10 дней изменений на ОКТ-изображениях кожи не наблюдалось. Поскольку областей локализации наночастиц

при сканировании кожи через 4 дня и далее после обработки не обнаруживалось, можно сделать вывод, что частицы равномерно распределились в дерме.

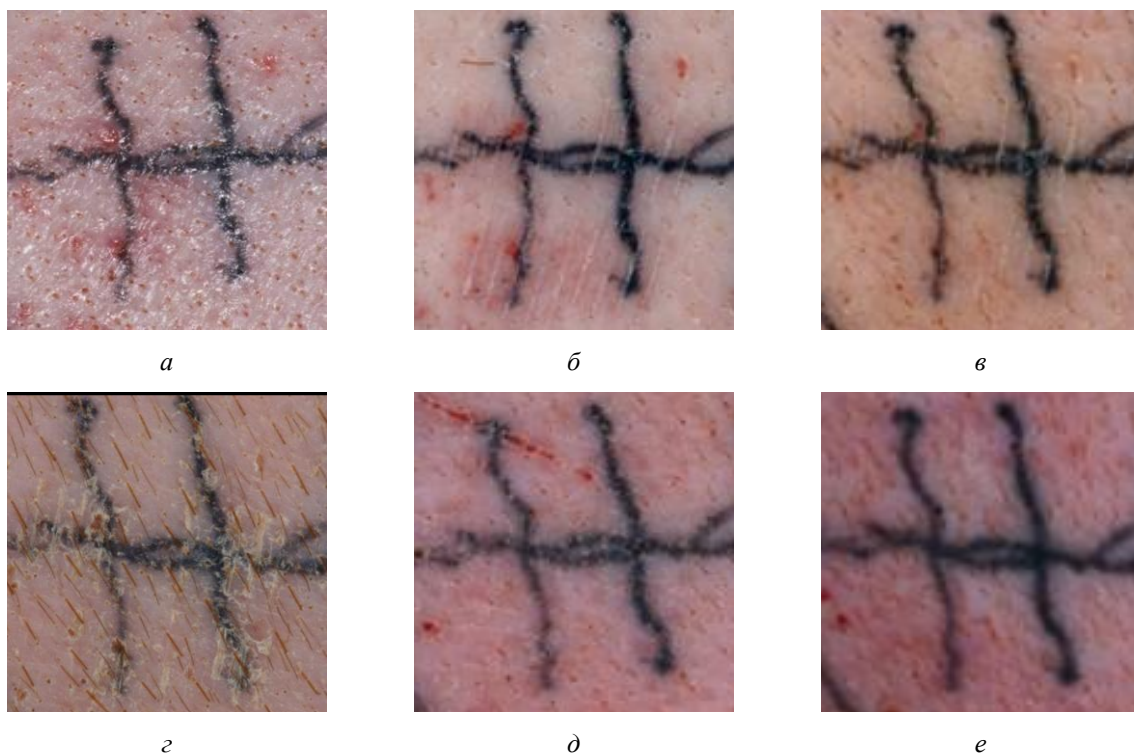


Рис. 5 Серия фотографий участка №1 кожи мини-свиньи (время воздействия УЗ излучением 5 минут):
a - исходное состояние; *б* – вид кожи сразу после обработки; *в* - через два дня; *г* - через неделю; *д* -
через 2 недели и *е* - через 3 недели после обработки



Рис.6 Серия фотографий участка №2 кожи мини-свиньи (время воздействия УЗ излучением 15 минут):
a - исходное состояние; *б* – вид кожи сразу после обработки; *в* - через два дня; *г* - через неделю; *д* -
через 2 недели и *е* - через 3 недели после обработки

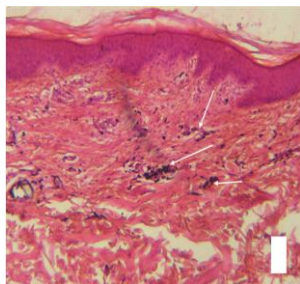


Рис. 7 Снимок гистологического среза биопсийного материала кожи мини-свиньи, взятого с участка воздействия УЗ излучением в течение 5 минут. Высота отметки справа соответствует размеру 100 мкм

Сравнивая результаты сканирования кожи до ее обработки и через 10 дней, можно заметить, что изображение кожи изменилось, граница между эпидермисом и дермой во втором случае не такая четкая, как в первом, изображение стало более однородным. Возможно, это также связано с рассеянием света на распределенных внутри дермы частицах.

На рис. 8 *в.г.* хорошо видно, что наночастицы TiO_2 обладают высоким контрастом изображения в биоткани, поскольку имеют значительно более высокое значение показателя преломления ($n_m=2.7$ [11]) по сравнению со значением показателя преломления кожи ($n_k=1.36$ [12]) на длине волны 900 нм. Это позволяет использовать наночастицы для повышения контраста неоднородностей на ОКТ-изображениях биоткани.

Заключение

На основании результатов сканирования образцов кожи *in vivo* с помощью оптической когерентной томографии, фотографий поверхности кожи *in vivo* и снимков гистологических срезов биопсийного материала, взятого с участков воздействия *in vivo*, показано, что совместное использование фракционной абляции и ультразвука может стать основой нового метода доставки наночастиц в глубинные слои кожи. Полученные результаты могут быть использованы для модернизации уже существующих и разработки новых методов лазерной фототерапии и косметологии.

Авторы благодарят за помощь в работе с животным персонал ООО «Первая ветеринарная клиника» г. Саратова и особенно главного врача д.б.н. Г.С. Терентюка. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта № 224014 PHOTONICS4LIFE of FP7-ICT-2007-2, и Государственного контракта № 02.740.11.0484.

Список литературы

1. Kim C.S., Wilder-Smith P., Ahn Y.-C., et al. // J. Biomed. Opt. 2009. V.14(3). 034008.
2. Zagaynova E.V., Shirmanova M.V., Kirillin M.Y., et al. // Phys. Med. Biol. 2008. V.53(18), P. 4995–5009
3. Zvyagin A.V., Zhao X., Gierden A., et al. // J. Biomed. Opt. 2008. V. 13(6). 064031
4. Roberts M.S., Roberts M.J., Robertson T.A., et al. // J. Biophotonics. 2008. V.1(6). P. 478-493
5. Stumpp O., Welch A.J., Neev J. // Lasers Surg. Med. 2005. V. 37. P.278-285
6. Tezel A., Mitragotri S. // Biophys. J. 2003. V. 85. P. 3502-3512
7. Lee S., McAuliffe D.J., Kollias N., et al. // Laser Surg. Med. 2002. V. 31. P. 207-210
8. Yoon J., Son T., Choi E., Choi B., et al. // J. Biomed. Opt. 2008. V. 13 (2). 021103
9. Tuchin V.V., Altshuler G.B., Gavrilova A.A., et al. // Lasers Surg. Med. 2006. V.38. P. 824-836
10. Lux2940™ Фракционный абляционный лазер системы StarLux500 <http://www.palomar.ru/proposals/nozzles/lux2940.html>.
11. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. Orlando: Academic Press, 1985.
12. Tuchin V.V. Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis. Bellingham, Washington: SPIE Press, 2007, 840 с.

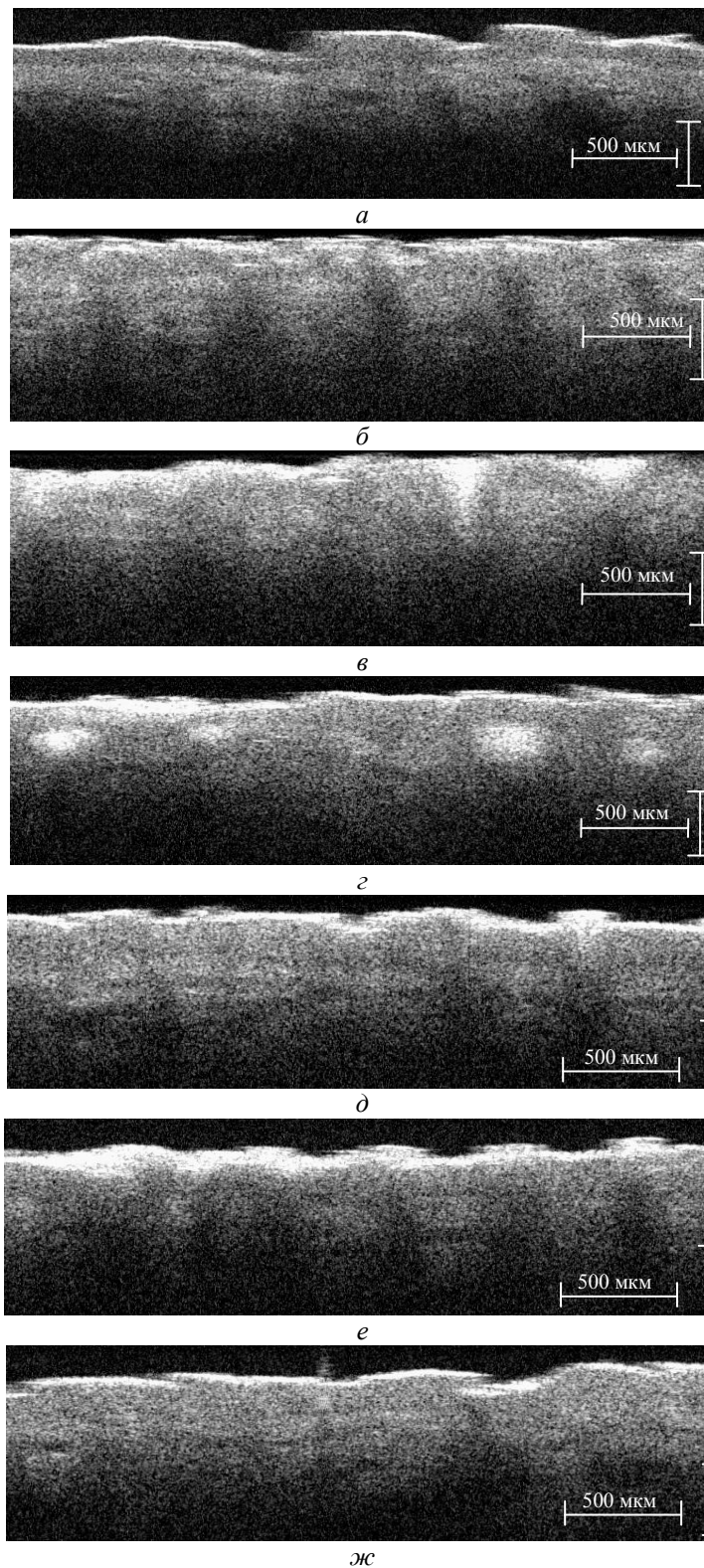


Рис. 8 Изображения участка кожи до и после микроперфорирования и внедрения наночастиц в микроканалы УЗ излучением: *a* – интактная кожа; *б* – кожа с микроканалами; *в* – кожа с микроканалами заполненными наночастицами TiO_2 после воздействия УЗ излучения; *г* – кожа через 24 часа после обработки; *д* – кожа через 4 дня после обработки; *е* – кожа через 7 дней после обработки; *ж* – кожа через 10 дней после обработки. Размер горизонтальной метки соответствует 500 мкм, вертикальной – 100 мкм

Методика оценки температуры в глубине биоткани при лазерной гипертермии на основе тепловизионных измерений

Т.Л. Травина

Введение

Одним из перспективных методов лечения злокачественных новообразований является локальная лазерная гипертермия с термофотосенсибилизаторами [1]. Одним из обязательных условий эффективного применения данного метода является локальное повышение температуры биоткани строго в диапазоне от 47 до 55 градусов, поэтому локальная гипертермия должна проводиться при непрерывном контроле температуры биоткани. Такой контроль должен осуществляться неинвазивными методами. Температура в области нагрева может регулироваться концентрацией наночастиц и плотностью мощности лазерного излучения. В работе [2] проведены количественные оценки влияния концентрации наночастиц и лазерной мощности на результаты взаимодействия системы лазер-наночастицы при светоиндуцированной термической терапии. Измерения проводились на гелевом фантоме биоткани, содержащем золотые наноболочки двух различных размеров. Гелевый фантом облучался лазерным излучением различной мощности с длиной волны 808 нм. Пространственно-временное распределение нагрева измерялось методом магнито-резонансного термической томографии (magnetic resonance thermal imaging). Эти измерения выполняются на коммерческих магнито-резонансных томографах. Магнито-резонансная термометрия — метод, основанный на получении резонанса от протонов в составе молекул воды, находящимися в магнитном поле высокой напряженности, при возбуждении их определенной комбинацией электромагнитных волн. При этом частота испускаемых протонами радиоволн изменяется с нагреванием или охлаждением исследуемой ткани. Такие методы позволяют оценить лишь относительное изменение температуры, но не ее абсолютное значение. Кроме того, их точность снижается при неоднородности исследуемых тканей по содержанию жидкости. Модификация возбуждающих комбинаций волн таким образом, чтобы получить резонанс не только от протонов в составе воды, но и от протонов в составе молекул жира позволяет по разнице резонансных частот получать информацию об абсолютной температуре тканей [3]. Частота испускаемых радиоволн изменяется с нагреванием или охлаждением исследуемых тканей. Методика протестирована на мышах, страдающих ожирением. Получена удовлетворительная точность измерений при постепенном нагревании мышей с 28,6 до 39°C путем контакта с сосудом теплой воды. Однако эта методика пока не обладает достаточной пространственной и временной разрешающей способностью. Широкое применение данной методики в лабораторных условиях ограничивается чрезвычайно высокой стоимостью магнито-резонансных томографов

Наиболее доступным и широко распространенным альтернативным методом бесконтактного контроля температуры является метод ИК термографии, однако ИК термографы позволяют измерить температуру только поверхности биоткани. В данной работе развивается методика определения температуры в глубине биоткани по данным тепловизионного измерения распределения тепловых полей на поверхности биоткани. Эта методика позволяет повысить эффективность лечебных процедур, основанных на селективном нагревании тканей. Предлагаемый метод не требует введения в биоткань термопар и других датчиков.

Основная идея предлагаемой методики состоит в построении и обучении нейросетевого устройства, на вход которого подается набор данных для поверхностного распределения температуры. Безусловно, однозначное решение обратной задачи по восстановлению температуры в глубине объекта по его поверхностной температуре невозможно без привлечения дополнительных данных. В качестве таких данных в

рассмотрение в рассматриваемой задаче используются значения мощности, угловой расходимости и диаметра пятна лазерного излучения, а также концентрации термофотосенсибилизатора в биоткани. Необходимые для обучения нейросети наборы профилей температуры по глубине и на поверхности рассчитываются методом конечных элементов.

Численное моделирование тепловых полей

Необходимые для обучения такой сети наборы температурных распределений по поверхности и глубине биоткани были получены методом численного моделирования в пакета прикладных программ COMSOL Multiphysics, позволяющего решать уравнения теплопроводности методом конечных элементов. Расчеты проводились для следующей геометрии модельной системы: внутри среды, обладающей параметрами теплопроводности, близким к параметрам биоткани, располагался сферический объем, содержащий термофотосенсибилизатор.

На первом этапе работы рассмотрена задача, когда вся тепловая энергия выделяется внутри сферического объема заданного радиуса, расположенного на различном расстоянии от поверхности объекта. При использовании в качестве термофотосенсибилизаторов золотых плазмонно-резонансных наночастиц их объемная доля в биоткани не превышает сотых долей процента. Поэтому можно считать, что теплопроводность сферического объема, содержащего наночастицы, не отличается от теплопроводности остальной среды, и при расчетах можно просто полагать, что данный сферический объем внутри среды нагрет до определенной температуры. В дальнейшем планируется проведение аналогичных расчетов тепловых полей для источников, размер, форма и положение которых внутри биоткани соответствует пространственному распределению плотности поглощенных фотонов, рассчитанному на основе компьютерного моделирования диффузии фотонов методом Монте Карло.

Теплообмен внутри фантома биоткани и теплообмен фантома с окружающей средой в общем случае может происходить путем следующих трех процессов: теплопроводности, конвекции и теплового излучения. Если рассматривать фантом биоткани как твердое тело, в котором не происходит перемешивания жидкости, то конвекцией при расчетах можно пренебречь. Предполагается, что перемещение энергии внутри фантома происходит в результате теплопроводности, а обмен энергией с окружающей средой (воздухом) в результате теплового излучения. Именно это тепловое излучение регистрируется тепловизором. Все задачи в которых учитывается теплообмен излучением, то есть где C или C_{trans} (константа Стефана-Больцмана) не равна нулю – нелинейные.

В предположении нулевых скоростей жидкости внутри фантома уравнение теплопроводности имеет вид

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (k \nabla T) = Q,$$

где

ρ - плотность, кг/м³

C_p – удельная изобарная теплоемкость, Дж/(кг К)

T – абсолютная температура, К

Q – источник теплоты, Вт/м³

k – коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)

При импульсном нагреве должна быть задана функция $Q = Q(t)$ в соответствии с формой и скважностью лазерных импульсов. В стационарном случае это уравнение записывается в виде $-\nabla(k\nabla T) = Q$

Температура воздуха, окружающего фантом биоткани, предполагается постоянной и равной 273 К. Поперечные размеры фантома выбираются достаточно большими, чтобы

нагревом боковых стенок и задней поверхности можно было пренебречь и считать фантом полубесконечной средой. Температура задней и боковых поверхностей фантома принимается постоянной и равной температуре окружающей среды. На передней поверхности фантома необходимо учитывать тепловое излучение и вводить коэффициент теплоотдачи h . Теплопроводность воздуха $k=0,06$ Вт м⁻¹К⁻¹. Коэффициенты теплопроводности для печени и крови, используемые в разделе Medical Technology Models, принимаются равными 0.512 [W/(m*K)] и 0.543 [W/(m*K)], соответственно. Вследствие симметрии задачи расчеты проводятся в двумерной геометрии. Начало координат располагается в центре фантома.

Геометрия расчетной области состоит из двух неперекрывающихся зон: прямоугольной зоны 1, не содержащей наночастиц, и сферической зоны 2, содержащей наночастицы. Коэффициент теплопроводности k , одинаковый для областей 1 и 2, мощность теплового источника $Q=0$ в области 1 и $Q>0$ в области 2. Сетку конечных элементов рекомендуется строить такой густоты, чтобы между любыми двумя границами было не меньше десяти конечных элементов. После генерации конечноэлементной сетки производится расчет температурных полей. Результаты выводятся на экран в виде цветных картинок в соответствии с заданной цветовой шкалой температур (цветовая шкала меняется в диапазоне от синего 273К до красного 294К), а также в виде профилей температур вдоль выбранных направлений.

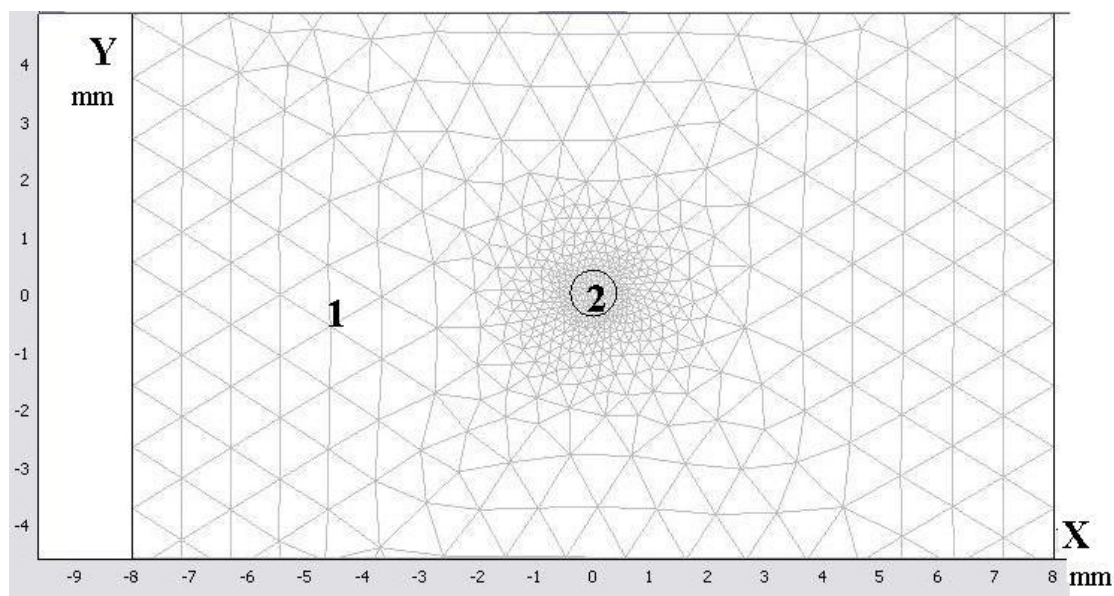


Рис. 1 Геометрия расчетной области с сеткой из конечных элементов: зона 1 не содержащая наночастиц, зона 2 с наночастицами

Количество тепла, выделяемого в области, содержащей термофотосенсибилизаторы, при расчетах задавалось таким образом, что температура в центре области повышалась на 21 градус. При расположении области диаметром 1 мм, содержащей термофотосенсибилизаторы, на глубине 5 мм, температура на поверхности фантома биоткани практически не меняется (Рис. 2а). Если область с термофотосенсибилизаторами располагается непосредственно у верхней поверхности фантома, распределение температуры на поверхности значительно меняется (Рис.3 а), в этом случае профиль распределения температуры по глубине имеет максимум на глубине 0.5 мм от поверхности.

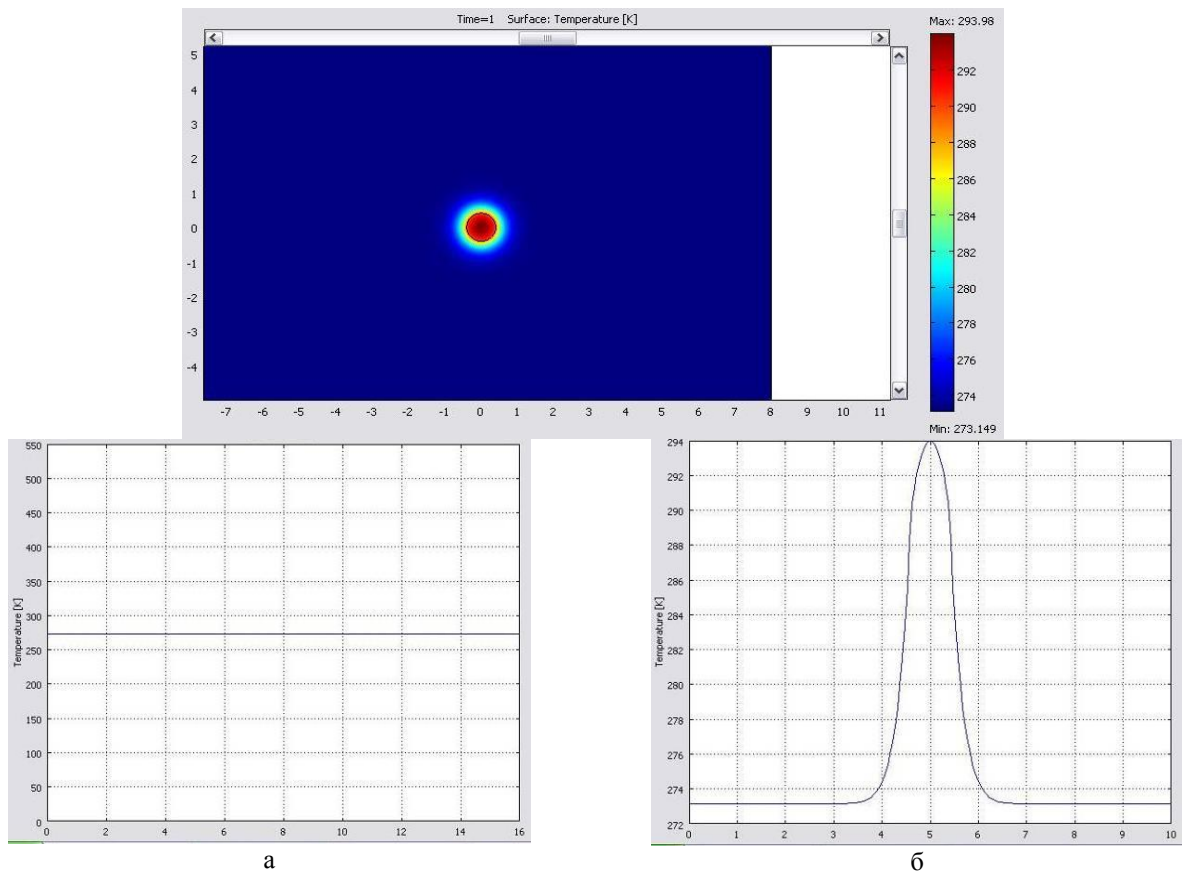


Рис.2 Результаты расчета распределения температуры, центр источника тепла на глубине 5 мм от поверхности. а) – профиль температуры на поверхности, б) – профиль температуры по глубине

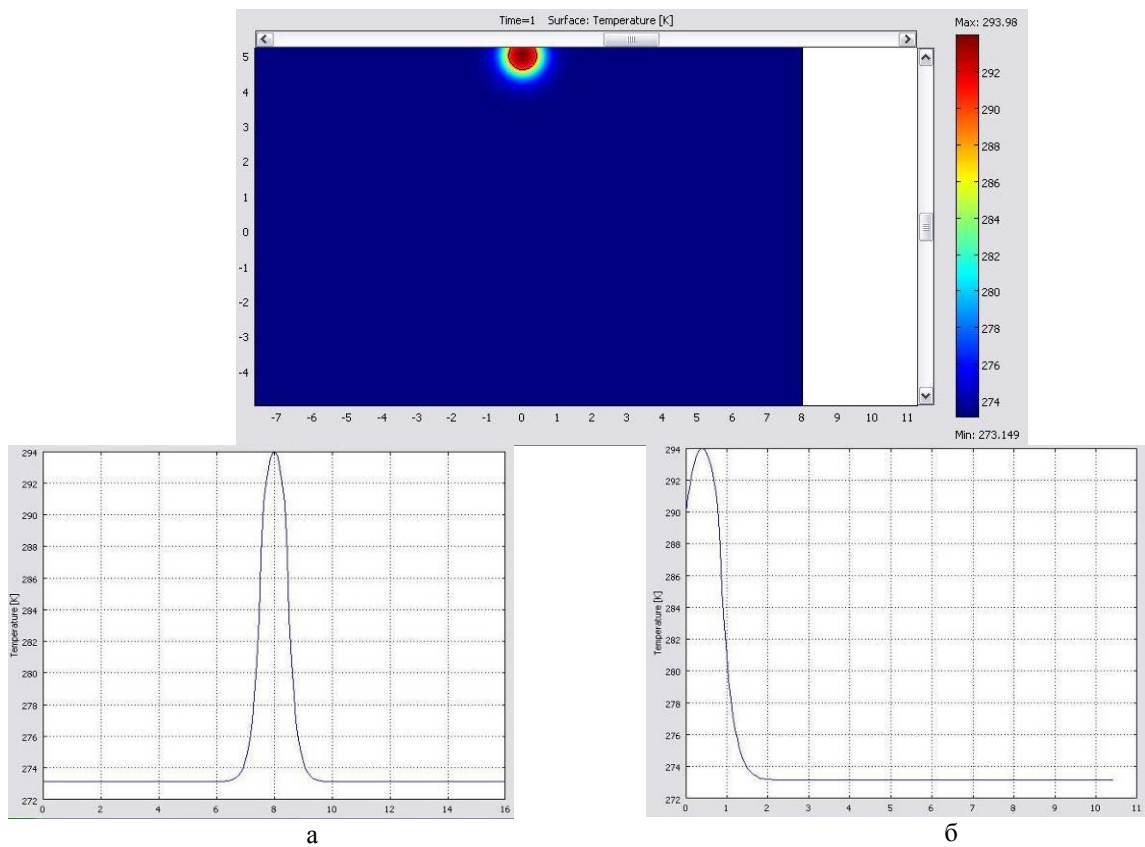


Рис.3 Результаты расчета распределения температуры, центр источника тепла на глубине 0.5 мм от поверхности. а) – профиль температуры на поверхности, б) – профиль температуры по глубине

В результате численного моделирования тепловых полей методом конечных элементов был получен набор из 80 примеров для случаев различного размера сферической области, содержащей термофотосенсибилизаторы и различных расстояний, на которых данная сферическая область расположена от поверхности биоткани. Кроме того, варьировалась величина энергии, выделяемой в этом объеме, что соответствует вариациям плотности мощности энергии лазерного излучения в экспериментах по локальному нагреву. Теплопроводность фантома для всего набора рассчитанных примеров предполагалась постоянной.

Создание и обучение нейросети

Построение нейросетевой программы осуществлялось средствами Neural Network Toolbox пакета прикладных программ Matlab. Для обучения нейросети использовался набор температурных распределений, рассчитанный выше методом конечных элементов. В качестве входных значений служат рассчитанные профили температуры на поверхности, а также количество теплоты Q , выделяемой внутри сферического объема. На выходе обученная нейросеть должна выдавать профиль распределения температуры по глубине фантома биоткани. Для устранения неоднозначности решения использовались только те обучающие примеры, для которых температура на поверхности образца не меньше чем на 0.5 градуса превышала температуру окружающей среды. Размерность входного массива определяется количеством точек на поверхности фантома, в которых мы задаем температуру. В данном случае температура задавалась с шагом в 1 мм от центра к периферии, всего каждый входной массив содержал 9 значений температуры на поверхности и еще один элемент входного массива содержал значение Q . Таким образом каждый входной массив состоял из 10 элементов. Соответствующий массив-эталон выходных значений содержал 9 элементов, в которых записаны значения температуры вдоль линии, перпендикулярной передней поверхности фантома и проходящей через центр области с термофотосенсибилизаторами. Была сформирована трехслойная сеть обратного распространения, включающую 10 нейронов во входном слое (по числу компонент входного вектора) с передаточной функцией logsig , 15 нейронов во втором слое с передаточной функцией logsig и 9 нейронов в выходном слое (по числу компонент выходного вектора) с передаточной функцией purelin . При этом в качестве обучающего алгоритма выбран алгоритм Levenberg-Marquardt (trainlm).

Как показали результаты тестирования обученной нейросети на примерах, не использовавшихся для ее обучения, программа определяет положение максимума температуры по глубине с точностью до 1 миллиметра и абсолютное значение максимальной температуры с точностью до 2 градусов. Форма и ширина температурного профиля по глубине для некоторых примеров восстанавливалась нейросетью менее точно.

Для обучения и верификации работы нейросети могут быть также использованы данные экспериментов по нагреву различных фантомов и модельных объектов. При таких экспериментах температура должна регистрироваться ИК тепловизором со стороны облучаемой поверхности и в направлении, перпендикулярном падающему на поверхность лазерному пучку. При небольшой модификации данная методика может представлять интерес не только для клинических медицинских приложений, но и для тех отраслей промышленности, в которых используется термическая лазерная обработка материалов.

Список литературы

1. Максимова И.Л., Акчурин Г.Г., Терентюк Г.С., и др. //Квантовая электроника. 2008. Т.38. №6. С.536-542
2. Elliott A. M.; Stafford R. J.; Schwartz J.; et al. //Med. Phys. 2007. V.34 P.3102–3108
3. Galiana,G., Branca R. T., Jenista E. R., Warren W. S. //Science. 2008. V. 322. P. 421-424.

Регистрация неравномерности фотоиндуцированного липолиза жировых клеток методом цифровой микрофотографии

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

Экспериментально исследован эффект изменения оптических свойств клеток жировой ткани человека *in vitro* после фотовоздействия. Исследование кинетики процесса проведено на основе цифровой микроскопии тонких слоев ткани. Статистическая компьютерная обработка полученных микроизображений позволила количественно оценить кинетику фотоиндуцированного последствия на биоткань. Оптическая интерпретация изображений указывает на то, что наблюдаемое явление соответствует липолизу клеток жировой ткани без их тотальной деструкции.

Введение

Настоящая работа относится к одному из современных направлений фотобиологии животной клетки – фототоксическому действию света на клетки, сенсibilизированные эндогенными или экзогенными красителями [1-3]. В настоящей работе проведены экспериментальные исследования светового излучения видимого диапазона на клетки сенсibilизированной жировой ткани человека *in vitro*. Исследованию влияния света на жировую ткань посвящено немало работ. Так в [4-9] рассматривается неспецифическое тепловое воздействие лазерного излучения на жировую ткань, сопровождаемого фототоксическими эффектами за счет эндогенных или экзогенных хромофоров. Наличие фототоксической реакции обусловлено тем, что всегда в ткани имеется некоторое количество хромофоров с выраженным фотодинамическим эффектом, например, порфиринов, а также тем, что с целью повышения эффективности теплового действия на биоткань при облучении видимым или ИК излучением используются фотосенсibilизаторы. Такой подход представляет особый интерес при облучении биообъектов сравнительно слабыми световыми потоками видимого диапазона, часто используемыми в низко-интенсивной лазерной (световой) терапии, например, при лечении трофических язв, длительно незаживающих ран [10-12], и фотодинамической терапии [2, 3, 13-15], в онкологии при селективном фототермолизе и фотодинамической терапии с использованием индоцианина зеленого как фотосенсibilизатора [16-18].

Различные аспекты фотовоздействия на клетки жировой ткани человека рассмотрены в [19-23]. Вопросам световой деструкции жировой ткани, в том числе и в сочетании с селективным термическим действием, посвящены работы [8, 22, 24-26].

Бимолекулярный слой фосфолипидов составляет основу любой клеточной мембраны [27]. Непрерывность его определяет барьерные и механические свойства клетки. В процессе жизнедеятельности непрерывность бислоя может нарушаться с образованием структурных дефектов типа сквозных гидрофильных пор. Естественно, что при этом происходит изменение проницаемости и стабильности мембраны.

Существует два типа пор – белковые каналы (естественные) и липидные поры (искусственные). Через липидные и белковые поры проникают молекулы нерастворимых в липидах веществ и водорастворимые гидратированные ионы. Избирательность переноса обеспечивается набором в мембране пор определенного радиуса, соответствующих размеру проникающей частицы. Это распределение зависит от мембранного потенциала.

Белковые каналы имеют строго определенные размеры, сохраняющиеся в течение всей жизни клетки, размеры липидных пор варьируются в широких пределах.

Фосфолипиды, составляющие основу клеточных мембран, относятся к жидким кристаллам. В пленке из фосфолипидов могут быть дефекты, в месте которых и развиваются основные события структурных перестроек. Виды дефектов многообразны, но наиболее естественным для бислоя является дефект типа гидрофильной поры.

Важен тот факт, что повышенная проницаемость липидных пор во многом обусловлена стрессовым воздействием внешних сил на уровне клеточных мембран.

В настоящее время выяснено, что механическая прочность живой клетки наряду с липидным бислоем обеспечивается системой белковых микротрубочек и сетью мембранных белков. Однако липидные поры играют основную роль в механизмах дестабилизации мембран, особенно в тех случаях, когда система микротрубочек отсутствует или не развита.

В липидной бимолекулярной пленке клеточной мембраны поры появляются, если исключить чисто механические повреждения, в результате тепловых флуктуаций поверхности бислоя, электрического пробоя, замораживания пленки, действия ПАВ, осмотического давления, перекисного окисления липидов и др.

В зависимости от воздействия: осмотический шок [27], действие спирта [28-31] или лазерный фотомеханический стресс [7, 21, 32-35], поры могут быть разной величины от нескольких нанометров [27-31] до 100 нм [34]. Размеры таких пор достаточны для выхода различных высокомолекулярных веществ, ионов и молекул воды, содержащихся в цитоплазме клеток (для жировых клеток см. таблицу 1). Выход веществ сопровождается в свою очередь снижением разности осмотического давления, при этом натяжение мембраны уменьшается и поры затягиваются [27].

Белки цитоскелета позволяют клетке сохранить форму. В отсутствие цитоскелета или его недостаточного развития механическая прочность клетки целиком определяется судьбой липидных пор. Если пора имеет размер меньше критического, то она затягивается. В противном случае неограниченный рост пор приводит к разрушению мембраны.

Стабильность бислоевых мембран определяется вероятностью появления пор критического радиуса. Любой фактор, снижающий высоту энергетического барьера, будет увеличивать эту вероятность. К таким факторам относятся снижение краевой энергии поры, рост поверхностного натяжения и мембранного потенциала.

Толщина мембраны не превышает 10 нм. При фазовых переходах из геле- в жидкокристаллическое состояние и обратно в липидном бислое образуются сквозные каналы, радиусом 1-3 нм, по которым через мембрану могут переноситься ионы и низкомолекулярные вещества. Вследствие этого при температуре фазового перехода резко увеличивается ионная проводимость мембраны [27]. Эта величина настолько значительна, что вероятность механического разрыва клеточных мембран в физиологических условиях очень мала. Разрыв мембраны, находящейся в таком состоянии, возможен лишь тогда, когда пора приобретает размеры, соизмеримые с толщиной мембраны. Критический радиус пор в мембранах, находящихся в жидкокристаллическом состоянии, достигает 9 нм. Полное разрушение липидного бислоя возможно лишь при грубых механических манипуляциях или необратимом электрическом пробое.

Таблица 1. Содержание жирных кислот в жировой ткани человека [20, 36]

Жирные кислоты	Химическая формула	Мол. масса	Размер молекулы, нм	Показатель преломления (°C)	Содержание ЖК в жировой ткани человека, %
Насыщенные жирные кислоты					
миристиновая	$C_{13}H_{27}COOH$	228.36	0.8-1.6	1.4273 (70°C)	3
пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	256.42	0.9-1.8	1.4272	20
стеариновая	$C_{17}H_{35}COOH$	284.47	1.0-2.0	1.4299	5
Ненасыщенные жирные кислоты					
пальмитино-олеиновая	$C_{15}H_{29}COOH$	226.35	0.8-1.6	1.4360 (60°C)	5
олеиновая	$C_{17}H_{33}COOH$	282.45	1.0-2.0	1.4470 (60°C)	46
линолевая	$C_{17}H_{31}COOH$	280.44	1.0-2.0	1.4690 (20°C)	10

Таким образом, реальные поры во всех случаях меньше критического размера пор, характерного для жидкокристаллического состояния мембранных липидов. Действительно, размеры критических пор для липидного бислоя в жидкокристаллическом состоянии (9 нм) значительно превышают размеры реальных пор, указанных в левом столбце Таблицы 2. Следовательно, мембраны в различных стрессовых состояниях обладают значительным запасом прочности.

Таблица 2. Размеры липидных пор в модельных и клеточных мембранах [27]

Радиус поры (r), нм	Объект	Стрессовое состояние
3,0 – 4,0	Эритроцит	Электрический пробой
2,0	То же	Осмотический гемолиз
1,2	L-клетки	Электрический пробой
0,2 – 2,0	Липосомы	Осмотический лизис
0,6 – 0,8	То же	Фазовый переход
0,5 – 2,0	То же	То же
1,2 – 1,8	БЛМ	Фазовый переход

Критический радиус поры в липидном бислое при температурном фазовом переходе достигает 2 нм, что совпадает с радиусом пор эритроцита при осмотическом гемолизе.

Анализ литературы показал практическое отсутствие исследований образования пор в мембране жировой клетки. Поэтому исследование вопроса порообразования является актуальной задачей как с точки зрения разработки фундаментальной проблемы фотобиологии животной клетки, так и развития новых технологий фототерапии.

В данной работе предпринята попытка косвенно обнаружить порообразование при фотодинамическом действии на жировые клетки методом цифровой микрофотографии

Материалы и техника эксперимента

Объектом исследования являлась подкожная жировая ткань человека *in vitro*. После ее замораживания изготавливались тонкие срезы ткани толщиной 100-150 мкм. Сенсibilизация образцов ткани осуществлялась 40% водно-спиртовым раствором бриллиантового зеленого (БЗ, 6 мг/мл) [38]. Приготовленный образец помещался на термостол микроскопа БИОЛАМ П2-1 [26], к окуляру которого присоединялась ССD камера, подключенная к персональному компьютеру. Диодная лампа (Ultra Lume Led 5) размещалась на расстоянии 2 мм от образца, что обеспечивало плотность мощности 70 мВт/см² на длине волны 442 нм и 121 мВт/см² на длине волны 597 нм. Эффективность фотовоздействия обеспечивалась совпадением спектра излучения лампы со спектром поглощения БЗ (рис. 1). Диаметр светового пятна на биообъекте составлял 2 мм. Длительность облучения варьировалась 3-15 мин. Инструментом для изучения влияния света на жировую ткань *in vitro* являлось периодическое микрофотографирование ткани по окончании облучения ее светом.

Анализ влияния излучения диодной лампы на клетки жировой ткани в присутствии фотосенсibilизатора предварялся рядом экспериментов, соответствующие фотографии показали следующее.

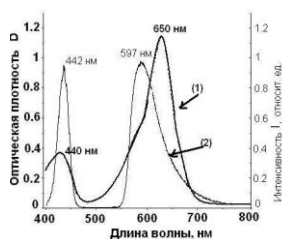


Рис. 1 Спектр поглощения Бриллиантового зеленого (кривая - 1) и спектр излучения диодной лампы Ultra Lume Led 5 (кривая - 2):
D – оптическая плотность красителя, I – интенсивность излучения лампы в относительных единицах

- 1) Без фотовоздействия на образец ткани ее оптические свойства за время наблюдения не изменялись.
- 2) Воздействие на образец только красителя бриллиантового зеленого не приводило к видимым изменениям структуры клеток с течением времени, их оптические параметры сохранялись.
- 3) Изменения в образцах не наблюдались и при их нагреве до физиологических температур и чуть выше, в пределах 37-43°C.
- 4) Облучение ткани только светом диодной лампы в течение 5 мин при температуре 37°C также не приводило к видимым изменениям в ее структуре.
- 4) Лишь эксперименты с комбинированным действием на предварительно фотосенсибилизированные жировые клетки светового излучения и температуры, при ее варьировании в пределах 37-43°C, приводили к видимым изменениям в структуре жировой ткани. При этом максимальное изменение оптических свойств образцов происходило при температурах 39-43°C и длительностях облучения 10-15 мин. Анализ особенностей этого эффекта - предмет настоящей работы.

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

Экспериментальные результаты

На рис. 2(а-е) представлены фотографии сенсибилизированной жировой ткани при температуре 41°C, поддерживаемой внешним термостатом, до (рис. 2а) и после ее облучения (рис. 2б-е). Из рис. 2 видно:

- 1) изготовленные слои жировой ткани толщиной 100-150 мкм не являются монослоями, оценки показывают, что размеры клеток жировой ткани в среднем составляют 50-80 мкм, что соответствует [39];
- 2) облучение фотосенсибилизированной жировой ткани изменяет оптические свойства ткани, ее структуру;
- 3) световое облучение сенсибилизированной жировой ткани приводит к запуску некоего механизма, изменяющего структуру ткани;
- 4) до 41-57 мин структура жировой ткани изменяется не столь заметно, а затем это изменение становится более радикальным;
- 5) после 57 мин временные изменения структуры жировой ткани замедляются, структура ткани становится более однородной.

Эти особенности процессов в облученной жировой ткани носят описательный характер, авторами предпринята попытка их количественного описания и выявления происходящего механизма.

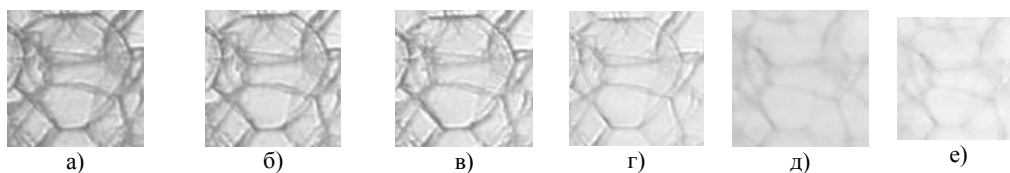


Рис. 2 Фотографии сенсibilизированной жировой ткани при температуре 41°C до (а) и после ее облучения (б-е) спустя (б) - 9 мин, (в) – 25 мин, (г) – 41 мин, (д) – 57 мин и (е) - 115 мин

Статистическая обработка фотоизображений, их оптическая интерпретация

Статистическая обработка цифровых фотографий сенсibilизированной облученной биоткани в одной клетки (рис. 2) позволяет провести количественное сравнение степени структурных изменений в исследуемой клетки ткани как во времени, так и в пространстве. Каждая фотография выбранной клетки биоткани оцифровывалась по пикселям и рассматривалась как статистическая выборка. Один пиксель соответствовал примерно 1 мкм. Кодирование состояния одного пикселя с помощью одного байта позволяет передавать 256 различных оттенков серого цвета от полностью белого до полностью черного.

С оптической точки зрения каждый элемент выборки, соответствующий данному пикселю, может рассматриваться как числовое значение оптической плотности сенсibilизированной биоткани, а анализируемые фотографии зон жировой ткани (рис. 2) как распределение коэффициента пропускания в рамках сенсibilизированной и облученной области биообъекта.

Анализ числовых значений яркости V , соответствующих внутри ($V_1=226$) и межклеточному ($V_2=121$) пространству показал, что, по крайней мере, величина V_1 близка к предельному значению $V_{\max}=256$. Последнее указывает на возможность эффекта насыщения используемой фотокамеры. Измеренная световая характеристика ССД подтвердила это предположение (рис.3). Измерение этой характеристики осуществлялось путем изменения светового потока с помощью нейтральных светофильтров (коэффициент пропускания – T) с одновременной регистрацией фото камерой светового пятна. При этом световой поток осветительной лампы микроскопа подбирался таким, чтобы в отсутствии светофильтров ($T=100\%$) величина яркости составляла $V=256$.

Из рисунка видно, что характеристика включает в себя линейную часть (пределы изменения яркости V от 1 до 130 единиц), а также кривую, соответствующую эффекту насыщения (V от 130 до 256 единиц яркости). Эта характеристика аппроксимировалась полиномом третьей степени вида: $V = -2.39 + 361T + 37.75T^2 - 142.9T^3$.

Компьютерное преобразование найденной аппроксимации $V(T)$ в зависимость $T(V)$ позволяет установить калибровочную кривую, по которой каждому измеренному значению яркости V можно поставить в соответствие коэффициент пропускания биообъекта T . Естественно, учитывая спектр поглощения БЗ, измерения коэффициентов пропускания нейтральных светофильтров производились вблизи максимума поглощения бриллиантового зеленого ($\lambda=597$ нм). Такой подход нам представляется вполне корректным и, в то же время, он позволяет расширить динамический диапазон регистрируемых световых потоков. Естественно, все последующие расчеты проводились с учетом найденной калибровочной кривой, аппроксимированной полиномом $T = -0.01574 + 0.00478V - 2.6 \times 10^{-5}V^2 + 8.9 \times 10^{-8}V^3$ (рис. 4).

Из рис. 2 видно, что с течением времени изменяется не только абсолютное значение T , но и его пространственное распределение. Можно предположить, что усредненное по площади клетки значение T_{cp} несет информацию о динамике процессов, происходящих в данной области сенсibilизированной облученной жировой ткани. В то же время, величина стандартного отклонения $\sigma(T)$ от T_{cp} клетки характеризует пространственное распределение коэффициента пропускания, а, следовательно, структуру ткани в клетке и ее временное изменение (Рис. 5).

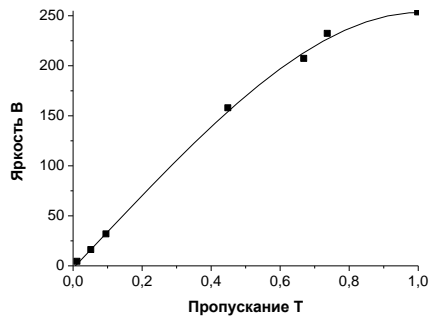


Рис. 3 Световая характеристика фотокамеры $V(T)$: точки – экспериментальные значения; сплошная линия - аппроксимация экспериментальных результатов полиномом третьей степени

$$V = -2.39 + 361T + 37.75T^2 - 142.9T^3$$

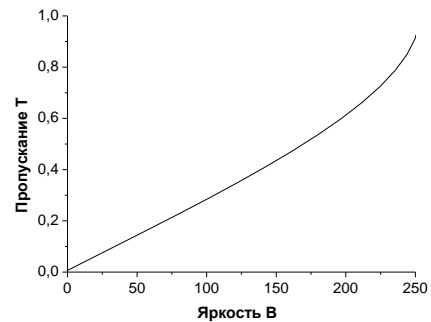


Рис. 4 Калибровочная кривая $T(V)$, аппроксимированная полиномом

$$T = -0.01574 + 0.00478V - 2.6 \times 10^{-5}V^2 + 8.9 \times 10^{-8}V^3$$

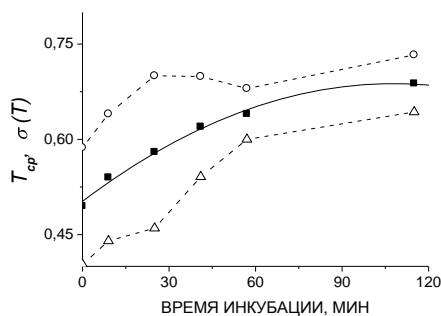


Рис. 5 Зависимость среднего значения коэффициента пропускания T_{cp} и его отклонения $\sigma(T)$ от времени инкубации биоткани t для клетки (рис 2(а-е)): ■ – экспериментальные значения T_{cp} , сплошная линия - полиномиально аппроксимированные значения $T_{cp}(t) = -1.6 \times 10^{-5}t^2 + 0.003t + 0.5$; пунктирные линии - нижняя и верхняя границы зависимости $\sigma(T)$ от времени инкубации (\circ и \triangle - соответствующие экспериментальные точки)

На рис. 5 представлены результаты подсчета. Экспериментальные точки и соответствующая кривая отображают поведение зависимости $T_{cp}(t)$ от времени инкубации образца t . Значения стандартных отклонений $\sigma(T)$ как функция времени t обозначены пунктирными линиями по обе стороны относительно аппроксимации $T_{cp}(t)$. Из рис. 5 видно:

- процесс, запущенный в сенсibilизированной жировой ткани ее световым облучением, носит нелинейный характер;
- запущенный механизм действует и после 120 мин эксперимента, хотя скорость этого процесса снижается;
- размах величины стандартного отклонения $\sigma(T)$ с течением времени в целом сужается.

Более детальное поведение стандартного отклонения $\sigma(T)$ для второй зоны приведено на рис. 7 (графики для других зон аналогичны). Обращает на себя внимание, что в начальный период до 30 мин величина $\sigma(T)$ возрастает, а затем резко снижается, оставаясь постоянной после 60-ой мин.

На основании результатов рис. 6 определена зависимость $\sigma(T)/T_{cp}$ от времени инкубации t (рис. 7). На рис. 7 достаточно отчетливо прослеживаются три участка: первый участок а-б, на котором величина $\sigma(T)/T_{cp}$ довольно медленно нарастает; второй – б-с, где наблюдается резкое падение значений $\sigma(T)/T_{cp}$; третий участок с-д, для которого $\sigma(T)/T_{cp}$ практически не изменяется ($\sigma(T)/T_{cp} \approx \text{Const}$). Модуль производной функции $\sigma(T)/T_{cp}$ по времени дает временное расположение максимума ее скорости t_{max} , а, следовательно, процесса трансформации клеток жировой ткани: t_{max} лежит в пределах 40-50 мин времени инкубации образца (рис. 8).

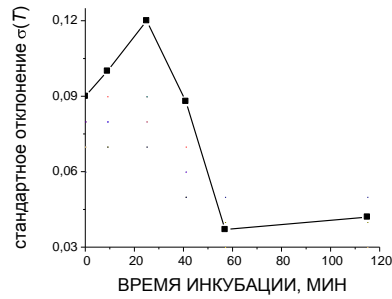


Рис. 6 Зависимость стандартного отклонения $\sigma(T)$ величины T относительно T_{cp} от времени инкубации биоткани для клетки

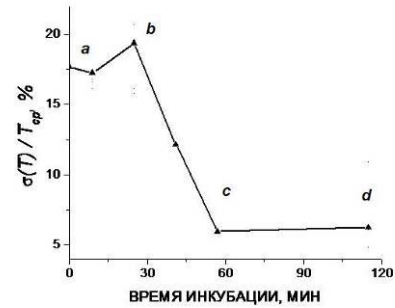


Рис. 7 Зависимость относительного отклонения среднего значения коэффициента пропускания $\sigma(T)/T_{cp}$ от времени инкубации t для клетки (Рис. 2)

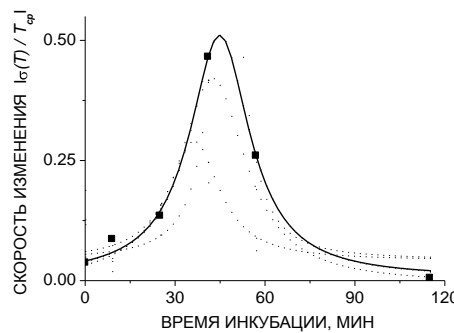


Рис. 8 Скорость изменения значения модуля относительного отклонения среднего значения коэффициента пропускания $|\sigma(T)/T_{cp}|$ фотокадра от времени инкубации

Иллюстрация на рис. 9 демонстрирует распределение коэффициента пропускания T по диаметру выбранной клетки в различные моменты времени. Рассмотрим две области графиков рис. 9:

- 1) области, соответствующие межклеточным пространствам - резкие «пики» T в точках $x_1 \sim 7.6$ и $x_2 \sim 85.6$ мкм
- 2) области, соответствующие мембране избранной клетки, выделенные на рис. 9 прямоугольником.

Расстояние $\Delta x = x_2 - x_1$ адекватно размеру избранной клетки, оно составляет величину близкую к 80 мкм, что соответствует [39]. Из рис. 9 видно, что с течением времени (время инкубации биообъекта) величина «пика» T снижается. Более детальное поведение T в области межклеточного пространства, например, для координаты $x_1 \sim 7.6$ мкм приведено на рис. 10. Из рис. 10 следует - средний размер межклеточного пространства составляет величину порядка 3-5 мкм, что также соответствует [39]. Кроме того, рис. 10 демонстрирует увеличение коэффициента пропускания T межклеточного пространства за время инкубации жировой ткани и практическое выравнивание T по отношению к иным фрагментам жировой ткани.

С целью анализа пространственной неравномерности обнаруженного эффекта фотовоздействия в рамках одной клетки проводилась оценка изменения коэффициента пропускания в различных точках в пределах, выделенного на рис. 9 прямоугольника. Для этого, например, относительно координат $x_3=40$, $x_4=58$ и $x_5=73$ мкм выбирались области шириной по 3 мкм каждая, в рамках этих узких областей находились средние значения коэффициента пропускания в каждый момент времени. Нахождение величины $\Delta T/\Delta t$ позволяет определить скорость процесса в биоткани в любой ее точке в зависимости от

времени. При этом величине ΔT соответствовало расстояние между соседними кривыми (рис. 9) в данной точке с координатой x , а за Δt принимался интервал времени, соответствующий разности времен инкубации биообразца для этих соседних графиков. Естественно, что в пределах соседних графиков скорость исследуемого процесса полагалась постоянной, однако, для различных пар графиков она изменялась во времени (рис. 11).

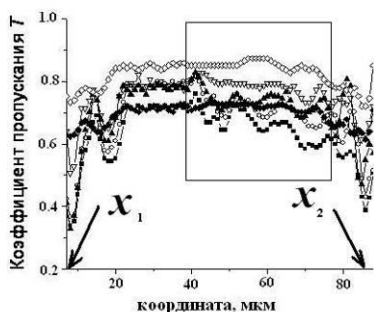


Рис. 9. Распределение числовых значений коэффициента пропускания T по диаметру выбранной клетки биообразца в различные избранные моменты времени: ■ – $t = 0$ мин, ○ – $t = 9$ мин, ▲ – $t = 25$ мин, ▽ – $t = 41$ мин, ◆ – $t = 57$ мин, ◇ – $t = 115$ мин. Координаты x_1 и x_2 по диаметру избранной клетки соответствуют центрам межклеточного пространства.

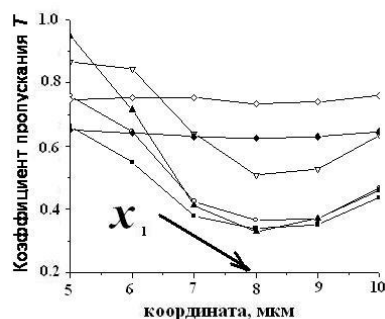


Рис. 10. Распределение числовых значений коэффициента пропускания T межклеточного пространства в области координаты $x_1 \sim 7.6$ мкм (левый «пик» значений T на рис. 9) в различные моменты времени: ■ – $t = 0$ мин, ○ – $t = 9$ мин, ▲ – $t = 25$ мин, ▽ – $t = 41$ мин, ◆ – $t = 57$ мин, ◇ – $t = 115$ мин.

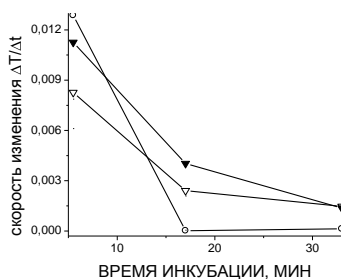


Рис. 11 Зависимость скорости изменения коэффициента пропускания клетки жировой ткани $\Delta T/\Delta t$ от времени ее инкубации t в точках мембраны клетки с координатами $x_3=40$, $x_4=58$ и $x_5=73$ мкм (Рис. 9)

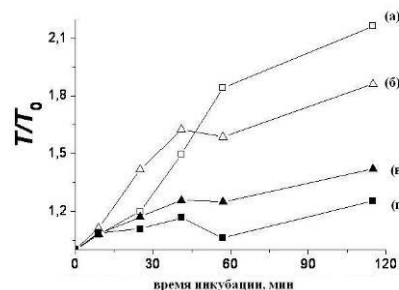


Рис. 12 Нормированные значения коэффициента пропускания T и среднее значение T_{cp} по всей клетке, на соответствующие их начальные значения T_0 , т.е. при $t=0$, как функции времени инкубации. Обозначения: нормированное значение (T/T_0) для а) □ – межклеточного пространства в области координаты $x_1 \sim 7.6$ мкм, б) △ - межклеточного пространства в области координаты $x_2 \sim 85.6$ мкм; в) ▲ – нормированное среднее по клетке T_{cp} на T_0 , т.е. (T_{cp} / T_0) (график заимствован из рис. 5); г) ■ - нормированное значение T_{cp} на T_0 , т.е. (T_{cp} / T_0) в области внутриклеточного пространства с координатами 23-77 мкм (графики а, б, г соответствуют рис. 9 7).

Результаты, представленные на рис. 5 и 9 обобщаются на рис. 12. Здесь показано поведение во времени величины T относительно его значения в начальный момент времени T_0 ($t=0$), то есть величины (T/T_0) . Нормировка T относительно T_0 необходима для совмещения результатов, отображенных на рис. 5 и 9. Из рис. 12 видно, что

«просветление» (увеличение T) межклеточного пространства (кривые а и б) происходит значительно быстрее, нежели области мембраны клетки (кривая г). Кроме того, легко видеть, что скорость изменения среднего по площади зоны значение T_{cp} относительно T_0 (кривая в) превосходит ту же величину (T/T_0) для области мембраны клетки, однако, уступает скорости изменения этого параметра для межклеточного пространства.

Обсуждение результатов

Поведение относительного стандартного отклонения во времени $\sigma(T)/T_{cp}$ (рис. 7) показывает: на первом участке (примерно до 30 мин) - структурные перестройки в ткани происходят медленно, причем эти перестройки приводят к увеличению $\sigma(T)/T_{cp}$; на втором временном интервале (с 30 по 60 мин) - происходит сначала медленная, а затем более резкая трансформации структуры биоткани; третий участок (после 60-ой мин) - структурные изменения в ткани практически завершены, $\sigma(T)/T_{cp}$ практически не меняется.

Наблюдаемые характерные временные участки (рис. 7) могут быть объяснены следующим образом. В период до 30-ой мин как результат фотовоздействия в мембранах клеток образуются поры, которые увеличивают проницаемость мембран для молекул как извне [40], так, можно предположить, и изнутри. Частично содержимое жировых клеток поступает в межклеточное пространство, что приводит к выравниванию показателей преломления межклеточной жидкости и самой клетки. Отметим, что показатель преломления жировой ткани человека составляет $n_{ж}=1.44$ [40] и, главным образом, определяется показателем преломления липидов, составляющих основу жировой ткани. В свою очередь, показатель преломления межклеточной жидкости равен $n_{м}=1.36$ [41]. Естественно, поступление молекул липидов в виде свободных жирных кислот из клетки в межклеточное пространство, увеличивает показатель преломления межклеточной жидкости. Ее показатель преломления $n_{м}$ приближается к $n_{ж}$, тогда в соответствии с оптическими принципами среда становится оптически более однородной, прозрачной. Это ведет к увеличению коэффициента пропускания T_{cp} и, как результат, увеличению $\sigma(T)/T_{cp}$ (рис. 7). Параллельно, к увеличению $\sigma(T)/T_{cp}$ приводит не только снижение T_{cp} , но и возрастание на начальном (до 30-ой мин) участке t величины $\sigma(T)$, что видно из рис. 6. Последнее обусловлено неравномерностью образования пор в мембранах как во времени, так и в пространстве, о чем свидетельствуют графики рис. 11. Действительно, из рис. 11 видно, что в разных точках мембраны клетки скорость наблюдаемого процесса $\Delta T/\Delta t$ и характер его временного изменения различны.

К 30-ой мин количество пор в мембранах достигает значительной величины, внутриклеточная жидкость интенсивно поступает в межклеточное пространство, среда становится оптически более однородной, величина $\sigma(T)$ снижается более резко, чем величина T_{cp} и, как итог, наблюдается резкое снижение величины $\sigma(T)/T_{cp}$. Этот процесс занимает 30 мин (с 30-ой по 60-ую мин, рис. 7) В дальнейшем после 60-ой мин возникшие поры в мембранах жировых клеток закрываются, содержимое клеток перестает поступать в межклеточное пространство - оптические свойства жировой ткани практически перестают изменяться, $\sigma(T)/T_{cp} \approx \text{Const}$.

Временные масштабы открытия пор клеток и их закрытия после физического (лазерная ударная волна) или химического (спирт или ДМСО) воздействия, а также размеры изученных к настоящему времени проникающих молекул и частиц [40], в общем, отвечают предложенному механизму прямого липолиза жировых клеток при сенсibilизированном красителями фотовоздействии.

Эта трактовка наблюдаемого эффекта объясняет не только увеличение однородности структуры жировой ткани (снижение $\sigma(T)$), но и ее просветление в целом (увеличение T_{cp}). Действительно, трансформация жировой ткани в оптически более однородную снижает степень рассеяния света - однородные среды свет не рассеивают. В свою очередь, снижение светорассеяния уменьшает эффективность поглощения света сенсibilизатором, что также просветляет среду [41] и соответственно увеличивает T_{cp} .

Предложенная трактовка наблюдаемого эффекта подтверждается и графиками рис. 9, 10, 12. Действительно, из этих рисунков видна кинетика изменения коэффициента пропускания T как в областях межклеточного пространства и мембраны клетки, так и интегрально по всей выбранной зоне жировой ткани. На рис. 9, 10, 12 показано, что общее наблюдаемое «просветление» жировой ткани, а также ее трансформация в оптически более однородную среду обусловлены в основном процессами в межклеточном пространстве, изменением показателя преломления межклеточной жидкости. Отметим, что единственным источником жидкости для поступления в область межклеточного пространства и, как следствие, изменения показателя преломления межклеточной жидкости, является непосредственно жировая клетка. Поэтому можно утверждать, что наблюдаемый эффект просветления сенсibilизированной красителем жировой ткани после ее облучения обусловлен липолизом ее клеток, при этом их целостность сохраняется, полная деструкция клеток жировой ткани отсутствует.

Очевидно, что при использовании других, более жестких условий фотовоздействия можно произвести и полную деструкцию клеток. Это произойдет, когда число микроповреждений мембраны жировых клеток превысит пороговое значение, при котором становится невозможным возвращение клеток к их нормальному функционированию. При таком фотовоздействии клетки погибают по сценарию апоптоза или некроза.

Выводы

Световое облучение сенсibilизированных бриллиантовым зеленым жировых клеток приводит к запуску фототоксического механизма, изменяющего структуру жировой ткани. Статистическая обработка цифровых фотографий позволяет количественно оценить степень и кинетику действия светового излучения на сенсibilизированную биоткань. Анализ изменения оптических свойств сенсibilизированной жировой ткани после ее облучения светом позволило предложить возможный механизм фотодействия – липолиз жировых клеток без их деструкции через образование временных пор в клеточной мембране. Важно отметить, что образование пор в клеточной мембране, как показано в работе, происходит неравномерным образом во времени и в пространстве.

Благодарности

Авторы благодарны за поддержку настоящей работы следующими грантами и контрактами: № 224014 PHOTONICS4LIFE of FP7-ICT-2007-2, №№ № 1.4.09, 2.1.1/4989 и 2.2.1.1/2950 Министерства науки и образования РФ, госконтрактами РФ 02.740.11.0484, 02.740.11.0770 и 02.740.11.0879.

Список литературы

1. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. Физматлит, 2-ое издание, 2010. 488 с
2. Красновский А.А. // Биофизика. 2004. Т.49. №2. С.305–322.
3. Wilson B.C. Photodynamic therapy/diagnostics: Principles, practice and advances. In: Handbook of Photonics for Medical Science, V.V. Tuchin (ed.), London, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. 649–686.
4. Игнатъева Н.Ю., Гроховская Т.Е., Лунин В.В. // Журнал физической химии. 2002. Т.76. №8. С.1357-1364.
5. Tsai C.L., Chen J.C., Wang W.J. // J. Med Biol Eng. 2001. V.21. No.2. pp.7-14
6. Solarte E., Isaza C., Creollo W. et al. // Proc. SPIE. 2003. V.4829. No.2. P.994–996.
7. Lukac M., Vizintin Z., Zabkar J., Pirnat S. // Journal of the Laser and Health Academy. 2009. No.4/1. P.5-17
8. Tuchin V.V., Yanina I.Yu., Altshuler G.B., et al. // Proc. SPIE. Dynamics and Fluctuations in Biomedical Photonics VII. 2010. 7563. 75630V.
9. Fatemi A. Superiority of laser assisted liposuction. Analysis by endoscopy and histology. In: LASER Europe 2010. 6th-8th May 2010, La Pineda, Vila-seca, Darragona, Spain, P.256-260

10. Толстых П.И., Клебанов Г.И., Шехтер А.Б., Толстых М.П., Антиоксиданты и лазерное излучение в терапии ран и трофических язв. М., Изд. дом «Эко», 2002. 238 с.
11. Karu T.I. Low-power laser therapy. In: Biomedical Photonics Handbook. Boca Raton, CRC Press, 2003. P.48-1–48-25
12. Huang Y.-Y., Chen A.C.-H., and Hamblin M.R. Advances in low-intensity laser and phototherapy. In: Handbook of Photonics for Medical Science. London, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. P.687–716
13. Меерович Г.А., Стратонников А.А., Лощенов В.Б., и др. // Лазерная медицина. 2000. Т.4. №4. С.19-22
14. Странадо Е.Ф., Титова В.А., Рябов М.В., Петровский В.Ю. // Лазерная медицина. 2006. Т.10. №3. С.41-47
15. Hamblin M., Mroz P., Advances in Photodynamic Therapy: Basic, Translational and Clinical Boston. London, Artec, 2008, 559 p
16. Chen W.R., Adams R.L., Heaton S., et al. // Cancer Lett. 1995. V.88. P.15-19
17. Chen W.R., Li X., Naylor M.F., Liu H., and Nordquist R.E. Advances in cancer photothermal therapy. In: Handbook of Photonics for Medical Science, V.V. Tuchin (ed.), London, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010, P.739–761
18. Fickweiler S., Szeimies R.M., Baumler W., et al. // J. Photochem. Photobiol. B Biol. 1997. V.38. P.178-183
19. Altshuler G.B., Anderson R.R., Manstein T., et al. // Lasers in Surgery and Medicine. 2001. V.29. P.416–432
20. Belikov A.V., Prikhodko C.V., Smolyanskaya O.A. // Proc. SPIE. 2003. V.5066. P.207
21. Kim K.H., Geronemus R.G. // Dermatol. Surg. 2006. V.32. P.241–248
22. Черкасова О.А., Тучин В.В., Пономарёва Е.Г., Никитина В.Е. // Биофизика. 2007. Т.52. №4. С.687-693
23. Wanner M., Avram M., Gagnon T., et al. // Lasers in Surgery and Medicine. 2009. V.41. P.401–407
24. Simonenko G.V., Cherkasova O.V., Denisova T.P., Tuchin V.V. // Proc SPIE. 2003. V.5068. P.458-470
25. Anderson R.R., Farinelli W., Laubach H., et al. // Lasers in Surgery and Medicine. 2006. V.38. P.913 – 919
26. Tuchin V.V., Yanina I.Yu., and Simonenko G.V. // Proc. SPIE. 2009. V.7179. 7170-7181
27. Антонов В.Ф., Черныш А.М., Пасечник В.И., и др. Биофизика. Москва, Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. 287 с
28. Bommannan T., Potts R.O., and Guy R.H. // J. Control Release. 1991. V.16. P.299-304
29. Sznitowska M. // Int. J. Pharmacol. 1996. V.137. P.137-140
30. Levang A.K., Zhao K., and Singh J. // Int. J. Pharm. 1999. V.181. P.255-263
31. Squier C.A., Kremer M.J., and Wertz P.W. // J. Oral Pathol. Med. 2003. V.32. P.595-599
32. Lee S., Anderson T., Zhang H., et al. // Ultrasound Med. & Biol. 1996. V.22. P.1285-1293
33. Lee S., McAuliffe T.J., Zhang H., et al. // Ultrasound Med. & Biol. 1997. V.23. P.1089-1094
34. Lee S., McAuliffe T.J., Kollias N., et al. // Laser Surg. Med. 2002. V.31. P.207-210
35. McAuliffe T.J., Lee S., Zhang H., et al. // Laser Surg. Med. 1997. V.20. P.216-222
36. Краткая химическая энциклопедия. Под ред. Кнунянц И.Л. М., государственное научное издательство «Советская энциклопедия», 1961. 1 том, 631 с
37. Рубин А.Б., Биофизика клеточных процессов. 1999. Т.2. 464с
38. Narat J. // Am J Surg. 2008. V.36. No.1, P.54-56
39. Gurr M.I., Jung R.T., Robinson M.P. // Int. J. Obesity. 1982. V.6. P.419-436
40. Tuchin V. V., Optical Clearing of Tissues and Blood. SPIE Press Monograph Vol. PM154, SPIE Press, Bellingham, Wash, USA. 2006
41. Тучин В.В., Башкатов А.Н., Генина Э.А., и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. №12. С.10-14

Разработка цифровых методов анемометрии по изображениям частиц

Т.Г. Орлова, М.А. Курочкин, И.В. Федосов, В.В. Тучин

Введение

Методы визуализации для изучения потоков были известны задолго до появления электронных вычислительных машин. Первые наблюдения за течением жидкости в водоемах при помощи естественных природных трассеров были описаны еще Леонардо да Винчи. Людвиг Прандтль (1875-1953) [1] использовал частицы слюды на поверхности воды для анализа обтекания цилиндров, призм и профилей крыла в экспериментальном канале.

Постепенно от качественных наблюдений произошел переход к измерению количественных характеристик течений, к 60-м годам XX столетия сформировалось

широкое направление в диагностике, известное как «стробоскопическая визуализация». Появление термина PIV (Particle Image Velocity) связывают с работой [2], в которой метод PIV был выделен как частный случай метода лазерной спеклометрии [3], базирующегося на оптическом преобразовании Фурье яркостных картин.

Развитие цифровой и компьютерной техники еще более укрепило позиции PIV среди оптических методов исследования потоков, сократив время регистрации и обработки на порядки. Применение корреляционного анализа для определения смещения частиц [4], а также изобретение цифровой кросскорреляционной камеры для записи пар изображений [5] обеспечили еще больший прогресс и создали условия для дальнейшего совершенствования алгоритмов обработки изображений.

Суть данного метода заключается в следующем. Исследуемый поток, содержащий частицы, зондируется лазерной плоскостью, т.е. астигматическим пучком, у которого ширина существенно превосходит его толщину. Такой пучок получается с помощью специальной оптической системы. Лазер работает в двухимпульсном режиме, интервал между короткими импульсами может варьироваться [6]. Рассеянное частицами излучение регистрируется с помощью матричного фотоприемника, сигнал с которого подается в компьютер. Используются специальные корреляционные алгоритмы обработки двух оптических изображений потока с частицами, которые позволяют получить информацию о поле скоростей [3].

Целью данной работы является разработка пакета программ в среде LabView 8.5 Professional Development System (National Instrument) с использованием программного модуля NIVision (National Instrument) для обработки изображений и измерения скорости потоков биологических жидкостей методом PIV. В работе описан стандартный алгоритм метода PIV, пакет программ опробован на классических задачах гидродинамики, построены профили скорости для микроканалов квадратного сечения и для движения крови в капиллярах.

Описание метода

Потоки жидкости и газа являются распространенными видами течений, как в натуральных условиях, так и в различных технических устройствах. Преимущество всех оптических методов является - бесконтактность измерения, возможность получения принципиально новой информации об объекте.

Метод PIV - оптический метод измерения мгновенных полей скорости жидкости или газа в выбранном сечении потока. Импульсный лазер создает тонкий световой нож и освещает мелкие частицы, взвешенные в исследуемом потоке. Положения частиц в момент двух последовательных вспышек лазера регистрируются на два кадра цифровой камеры. Скорость потока определяется расчетом перемещения, которое совершают частицы за время между вспышками лазера [5,8].

Определение перемещения основано на применении корреляционных методов к трассерным картинам, с использованием регулярного разбиения на элементарные области.

Стандартный алгоритм состоит из следующих основных операций (рис.1):

- разбиение пары изображений на элементарные расчетные области равного размера;
- расчет кросскорреляционной функции;
- нахождение максимума на корреляционной функции;
- субпиксельная интерполяция максимума корреляционной функции.

Приведем подробное описание каждой из операций. На вход алгоритма подается два изображения частиц в потоке, полученных в два последовательных момента времени с известной задержкой между ними. Необходимо получить мгновенное поле скорости, соответствующее мгновенной скорости потока в поле в пределах поля зрения камеры, называемого также измерительной областью. Для этого вся измерительная область разбивается на элементарные ячейки (расчетные области размером $M \times N$ пикселей) таким

образом, чтобы в каждую расчетную область попало несколько частиц. Для стандартного алгоритма размер и количество расчетных областей остаются постоянными в течение вычисления всего поля скорости. Смещение частиц между первым и вторым кадрами изображения может быть найдено путем вычисления функции пространственной корреляции.

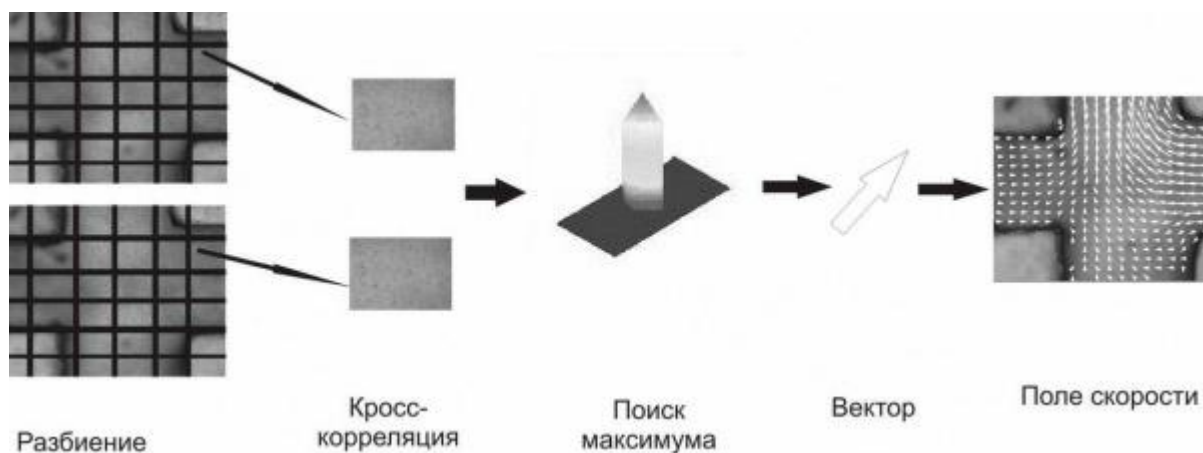


Рис.1 Стандартный алгоритм метода PIV

В стандартном алгоритме предполагается, что все частицы внутри области совершают одинаковое перемещение. В реальности это не совсем так, в области может существовать ненулевой градиент скорости, приводящий к ошибке определения смещения. Таким образом, интерпретация пространственной корреляционной функции в терминах смещения трассеров возможна только для несжимаемого потока с однородным распределением "идеальных" частиц — трассеров. Если эти условия не выполняются, положение максимума корреляционной функции определяется не только движением потока, но и распределением частиц внутри него. Если принять во внимание тот факт, что в цифровой обработке изображений сигналы являются дискретными, функция пространственной корреляции представляет собой свертку

$$R(m, n) = \sum_{i=0}^M \sum_{j=0}^N I_1(i, j) \cdot I_2(i + m, j + n), \quad (1)$$

где I_1, I_2 – интенсивность первого и второго кадров изображения.

Метод вычисления свертки зависит от конкретной реализации алгоритма обработки. Обычно используют либо вычисление сумм, либо корреляционную теорему Винера — Хинчина, которая гласит, что взаимный энергетический спектр двух случайных процессов равен фурье-образу функции кросскорреляции этих процессов:

$$R(m, n) = \sigma^{-1} \left\{ \left[\sigma \left\{ \begin{matrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} \right\} \right]^* \right\}, \quad (2)$$

где σ и σ^{-1} — прямое и обратное преобразования Фурье соответственно. При вычислении преобразования Фурье используется алгоритм быстрого преобразования Фурье (БФП), который дает преимущества по времени обработки перед прямым расчетом кросскорреляционной функции.

Преобразование Фурье подразумевает периодическую трансляцию расчетной области на бесконечность таким образом, что на границах возникает разрыв данных. Для уменьшения краевых эффектов на границах областей, а также уменьшения вклада в корреляционную функцию частиц, находящихся на границе области, для которых нет парных частиц на втором кадре изображения (эффект "потери пары"), может применяться техника весовых функций.

Метод дополнения нулями или свертки с функцией "прямоугольного окна" обязательно должен применяться с вычитанием средней интенсивности по области,

дополненной нулями, чтобы убрать искажения корреляционной функции, связанные с резким изменением значений интенсивности на границе окна. При этом также может применяться нормировка корреляционной функции для приведения области ее значений к интервалу $(-1; 1)$. Далее по схеме рис.1 после вычисления корреляционной функции производится поиск максимального корреляционного пика, отвечающего наиболее вероятному смещению в области.

Поскольку изображение представляется в виде конечного числа элементов, найденное положение максимума будет иметь целочисленные координаты в пикселях. Для того чтобы определить смещение частиц с подпиксельной точностью, используют интерполяцию корреляционного максимума кривой (по одной координате) или поверхностью некоторой формы и затем определяют положение максимума численно. По определенному наиболее вероятному смещению частиц d и интервалу времени между вспышками лазера δt рассчитывается наиболее вероятная скорость частиц внутри расчетной области:

$$v = M \frac{d}{\delta t} , \quad (3)$$

где M — масштабный коэффициент увеличения системы регистрации.

Программа для обработки изображений методом PIV

Целью данной работы являлось создание пакета программ для количественной реконструкции двумерных полей скорости потоков жидкостей в среде LabView 8.5 Professional Development System (National Instruments Corporation, США) с использованием модуля обработки изображений NIVision (National Instruments Corporation, США). Программное обеспечение и методика измерений могут быть использованы в научных исследованиях, медицинской диагностике, а также в учебных целях в качестве основы для лабораторных работ по биомедицинской оптике, биофизике, механике сплошных сред и цифровой обработке изображений.

Кросскорреляционный анализ изображений

Программа состоит из следующих процедур:

1. Открытия файлов. С помощью диалогового окна открытие папки с изображениями заданного формата, чтение файлов, создание массива из путей к изображениям.
2. Расчет. На данном этапе программа читает значения элементов управления, которые устанавливаются оператором. Передача данных в подпрограмму расчета взаимной корреляции для пар изображений. Детально программа будет рассмотрена ниже. Получение данных из подпрограммы. Формирование с помощью специальной процедуры изображений векторов скорости. Вывод на экран графиков кросскорреляции (трехмерный и двухмерный), это было сделано для того, чтобы убедиться в правильности расчетов. Вывод на экран изображения потока (первый кадр последовательности) с нарисованными поверх него векторами скорости.
3. Сохранения данных. Сохранение расчета векторов скорости в текстовый файл для дальнейшей обработки и построения профиля скорости в программе Origin 8.2.
4. Завершение программы. Удаление ненужных файлов.

Расчета корреляционной функции был реализован следующим образом:

1. Открытие файла, выбор папки с изображениями, создание массива из изображений.
2. Передача массива изображений в подпрограмму вычисления среднего изображения.
3. Передача массива путей к изображениям и вычисленного среднего значения в подпрограмму расчета корреляции для пары изображений, на выходе из этой подпрограммы – массив с координатами смещения частиц.

4. Преобразование массива координат для корреляционной функции в изображения. Подпрограмма изображения трехмерного графика средней корреляционной функции.
5. Передача данных в основную программу. Завершение программы, удаление ненужных файлов.

Результаты и обсуждение

1. Потоки в канале прямоугольного сечения

В качестве рабочей установки использовались лазер КЛМ-523-5 мощностью 5 мВт, длина волны 532 нм КЛМ-523-5 (ФТИ-Оptronик, Россия), для создания «лазерного ножа» использовались собирающий микрообъектив и собирающая цилиндрическая линза. Горизонтальный канал квадратного сечения 10x10 мм и длиной 100 мм был изготовлен из стекол, закрепленных в алюминиевом каркасе. На оси канала установлен отрезок цилиндрической трубки диаметром 0,8 мм из нержавеющей. Лазерный нож сфокусирован на иглу. Канал соединен с простейшей гидравлической системой, состоящей из двух закрепленных на разных уровнях пластиковых емкостях. Для установления постоянной скорости использовался на трубке зажим. Зажим уменьшал сечение трубки, создавая дополнительное сопротивление потоку, при этом для поддержания требуемой скорости требовался большой перепад уровней жидкости в емкостях. Изменение разности уровней в результате перетекания жидкости через систему практически не влияло на скорость потока. Над каналом была закреплена цветная ПЗС камера КРС 650СН (KT&C CO, LTD, Корея) подключенная к компьютеру при помощи платы цифрового захвата видеосигнала, которой с помощью программы AmCap (Microsoft Co., США) записывался видеofile в формате AVI.

В результате обработки полученных видеозаписей получены карты скоростей обтекания цилиндра (рис.2а) и затопленной струи (рис.2б). Графики обработаны программой Origin 8.2 на основании результатов программы (смещение по осям x и y, угол и магнитуда) вычисления взаимной кросскорреляции двух изображений. На рисунках показан поток жидкости, вытекающий из медицинской иглы диаметром 0,8 мм, профиль скоростей совпадает с теоретическими данными.

Диапазон скоростей варьировался от 0,4 до 1,9 мм/с.

2. Микрогидравлическая система с пересекающимися каналами квадратного сечения

Исследования процессов переноса на микромасштабах проводятся по следующим направлениям: охлаждение электроники с использованием микроструктурированных теплообменников, химические микрореакторы, МЭМС, лаборатории на чипе для биомедицинских исследований.

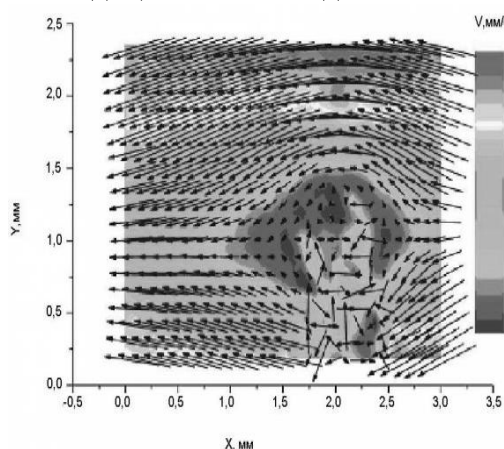


Рис.2а Обтекание цилиндра, векторное поле наложено на карту распределения модуля скорости потока

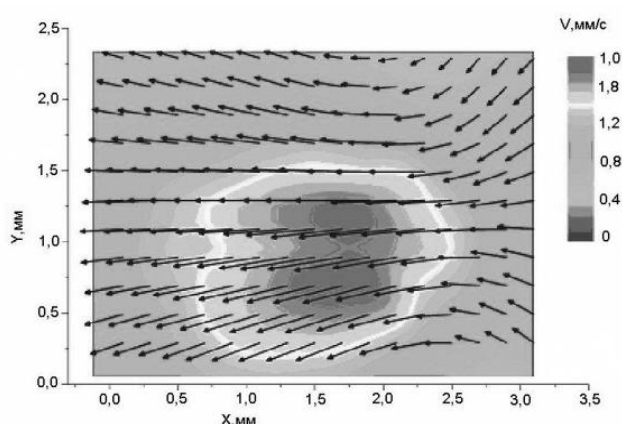


Рис.2б Затопленная струя. Векторное поле наложено на карту распределения модуля скорости потока

Для описания скорости течения жидкости в каналах квадратного сечения формула Гагена - Пуазейля (4) дает лишь приближенное решение, не учитывая размеры канала. В 1974 году в работе [9] было дано решение уравнения Навье-Стокса для каналов квадратного сечения. Скорость течения жидкости в квадратном канале описывается (4):

$$U_x(y, z) = \frac{4h^2 \Delta P}{\pi^3 \eta l} \sum_{n=1,3,5} \frac{1}{n^3} \left[1 - \frac{\cosh(n\pi \frac{y}{h})}{\cosh(n\pi \frac{w}{2h})} \right] \sin(n\pi \frac{z}{h}), \quad (4)$$

где U -скорость потока, ΔP - разность давлений, h - высота канала, η - коэффициент вязкости, l – длина канала, w – ширина канала.

Объемный расход жидкости может быть вычислен путем интегрирования (4).

$$Q = Q_P \left[1 - \sum_{n=1,3,5\dots} \frac{1}{n^5} \cdot \frac{192}{\pi^5} \alpha \tanh\left(\frac{n\pi}{2\alpha}\right) \right], \quad (5)$$

где Q -объемный расход жидкости, ΔP - разность давлений, h - высота канала, η - коэффициент вязкости, l – длина канала, w – ширина канала, Q_P - объемный расход жидкости, рассчитанный с помощью формулы Пуазейля, α - угол пересекающихся каналов [10].

В нашем случае микроканал, состоит из двух покровных, и двух предметных стекол, а также из четырех шприцов. А также из четырех медицинских игл, манометра, инсулинового шприца и трубочек. Манометр необходим для получения разности давлений. Скорость потока и давление регулировалось инсулиновым шприцом. К каналу была подведена игла диаметром 700мкм, ширина канала 300мкм, высота канала 170 мкм. Съёмка происходила при 20 кратном увеличении на микроскопе Axio Imager.A1 (Carl Zeiss, Германия) цифровой камерой A602f (Basler, Германия). В качестве трассеров были взяты полистирольные шарики диаметром 1.5-2 микрон.

На рис.4 показаны результаты реконструкции поля скорости потока в модели микрогидравлического смесителя при помощи разработанного программного обеспечения. В данном случае задействованы для организации потока правый и верхний каналы микросмесителя. Скорость потока изменялась от 0 до 200 мкм/с.

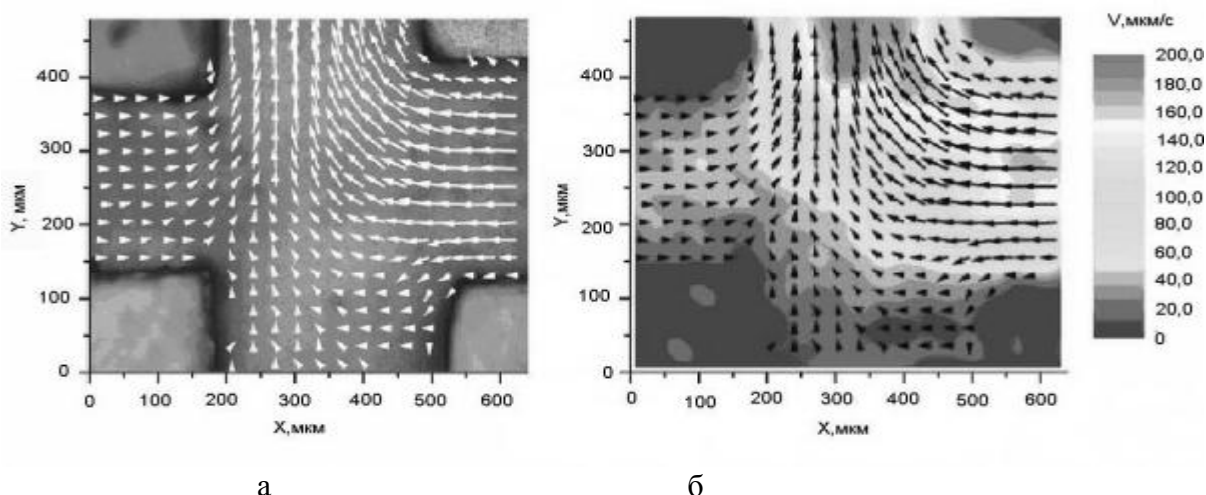


Рис.3 Поле скорости потока в микрогидравлическом смесителе: (а) – векторное поле наложено на изображение смесителя, (б) – векторное поле наложено на карту распределения модуля скорости потока

3. Течение крови в капиллярах

Капилляроскопия — один из видов неинвазивной диагностики [11]. Основная задача данной методики — составить общую картину состояния микроциркуляторного русла. Начало любой сосудистой патологии, развитие которой в большинстве случаев

легко предотвратить с помощью современных медицинских технологий, сопряжено с нарушениями кровообращения в мельчайших кровеносных сосудах — капиллярах. Разнообразные отклонения от идеала говорят о патологии. Например, снижение скорости кровотока, образование сгустков предупреждает о возможности развития ишемических изменений в сердце, головном мозге, а также о развитии эндартериита, тромбофлебита. Одно из перспективных направлений — диагностика ангиопатий у больных сахарным диабетом. Течение и прогноз сахарного диабета во многом определяется степенью нарушений сосудов микроциркуляторного русла. Основными проявлениями повреждения микрососудов при течении сахарного диабета являются: выраженная извитость, отечность периваскулярной зоны.

Кровь - является неньютоновской жидкостью, то есть не подчиняется закону Ньютона, который гласит, что сила вязкости зависит прямо пропорционально от градиента скорости, а вязкость жидкости зависит от ее природы и температуры. В работах [10-12] приведены основные уравнения, описывающие течение крови по капиллярам.

В качестве рабочей установки использовался микроскоп Axio Imager.A1 (Carl Zeiss, Германия) цифровой камерой A602f (Basler, Германия). Мизинец здорового добровольца мужского пола, возраст 33 года, фиксировался в специальном зажиме, установленном на предметном столике микроскопа. Для снижения рассеяния света эпидермисом на поверхность кожи наносился тонкий слой иммерсионного масла. Изображение капилляра регистрировалось при помощи объектива, в режиме наблюдения в отраженном свете. Результаты измерения скорости движения клеток крови в отдельном капилляре ногтевого ложа представлены на рис.5. В результате получено, что скорость движения клеток крови достигает 150 мкм/с.

Заключение

Разработана программа в среде LabView 8.5 Professional Development System (National Instrument) с использованием программного модуля NIVision (National Instrument) для количественной реконструкции двумерных полей скорости. Для проверки правильности программы были проведены стандартные эксперименты: обтекание цилиндра, опыт с затопленной струей. Скорость потока жидкости в квадратном канале варьировалась от 0,4 до 1,9 мм/с. Также был построен профиль скорости в квадратном микроканале, при этом скорость движения полистирольных шариков диаметром 1.5-2 микрон достигала 200 мкм/с и профиль скорости кровотока в капилляре *in vivo*. Скорость движения клеток крови варьировалась от 75-150 мкм/с.

Программное обеспечение, лабораторный прототип и методика измерений могут быть использованы в научных исследованиях, медицинской диагностике, а также в учебных целях в качестве основы для лабораторных работ по биомедицинской оптике, биофизике, механике сплошных сред и цифровой обработке изображений.

Работа поддержана Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» и Государственными контрактами № 02.740.11.0879, 02.740.11.0770 02.740.11.0484.

Список литературы

1. Raffel M., Willert C.E., Wereley S.T., Kompenhans J. Particle Image velocimetry. Particle guide. Springer. - 2007
2. Adrian R.J. // Appl. Opt. 1984. V.23. P.1690-1691
3. Meyhart R. // Rev Phys. Appl. 1982. V.17. P. 301-330
4. Adrian R.J., Yao C.S. Development of pulsed laser velocimetry (PLV) for measurement of fluid flow. In: Patterson G., Zakin J. (ed)// Proceedings of the 8th biennial symposium on turbulence.- Rolla, Missouri.- 1984.-P. 170-186
5. Willert C.E., Gharib M. // Exp fluids. 1991. V.10. P.181-193
6. Ринкевичюс Б.С. // Лазер Информ 2009. №2. С.401

7. Andrian R.J. //Exp of fluids. 2005. V.39. P.159-169
8. White F.M. Viscous fluid flow// McGraw-Hill Book Company
9. Zheng X, Li Z. // Exp. Of Fluids. 2008. V.44. P.951-959
10. Антонов В.Ф., Черныш А.М., Пасечник В.И., Вознесенский С.А., Козлова Е.К. Биофизика. М.:2000
11. Шабрыкина Н.С. // Известия Саратовского Университета. 2007. Т.1. С.69-73
12. Walburn F.J., Schneck D.J. // Biorheology. 1976. V.13. P.201–210

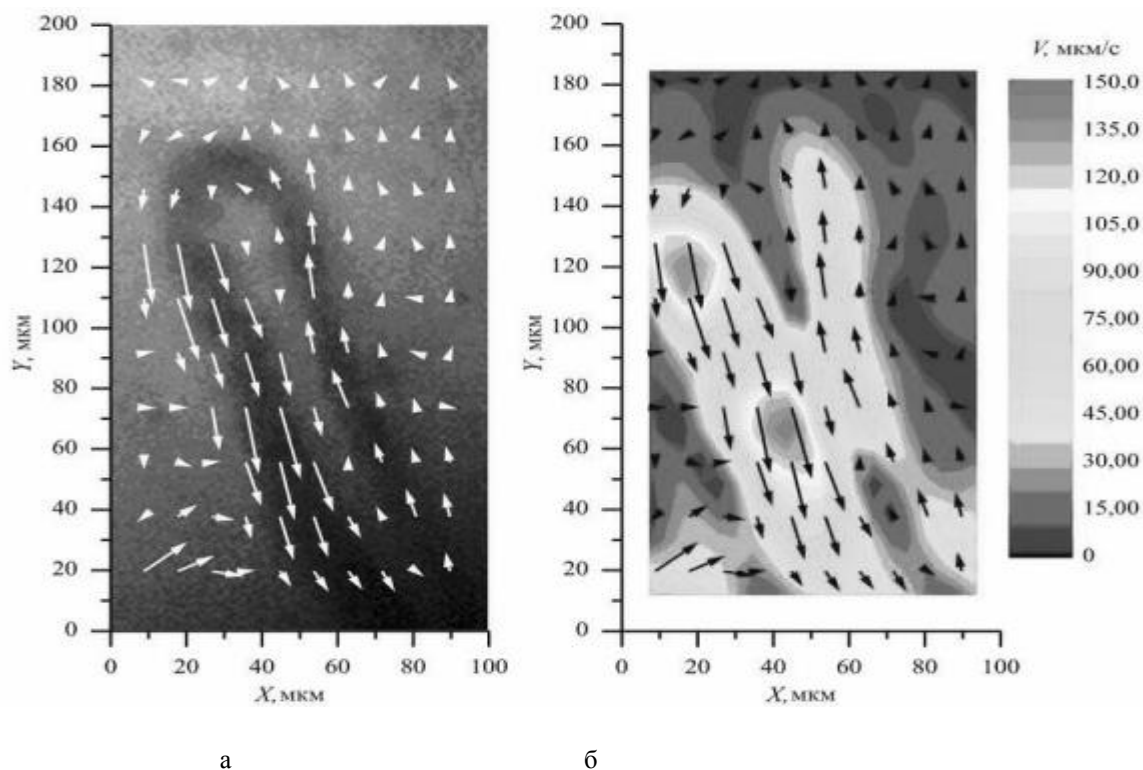


Рис.4 Поле скорости потока в капилляре ногтевого ложа: (а) – векторное поле наложено на изображение капилляра, (б) – векторное поле наложено на карту распределения модуля скорости потока

Фотодинамический липолиз с использованием индоцианина зеленого

А.М. Козина, И.Ю. Янина, Ю.И. Свенская, Э.А. Генина, С.А. Портнов, А.Н. Башкатов, Д.А. Горин, В.В. Тучин

Введение

В настоящее время широко распространена проблема лишнего веса. Жировые отложения под кожей не только доставляют моральные неудобства, но и оказывают пагубное влияние на нормальное функционирование организма, а в критических количествах представляют собой реальную угрозу. Подкожный жировой слой, или гиподерма, расположен между дермой и внутренними составляющими кожи. На наибольшем количестве участков тела этот слой сравнительно тонок, обычно не более нескольких миллиметров. Однако существуют такие области тела, где могут наблюдаться отложения излишек жировых клеток: брюшная полость, бедра, бока, колени, плечи, подбородок, щеки и шея. Липосакция – это процедура, которая помогает придавать телу лучшую форму путем хирургического удаления жира в нежелательных областях. Липосакция стала очень популярной за последние десятилетие и остается таковой и сейчас. Кроме традиционной липосакции путем всасывания, другие виды включают ультразвуковую и поверхностную ультразвуковую, энергетическую липосакции и лазерный липолиз. Однако продолжают исследования новых методов, в целях снижения трудности операции удаления для хирургов, а также снижения побочных эффектов и

неприятных ощущений пациентов. Одними из наиболее актуальных новых методов, требующих развития, являются фотодинамическая и фототермическая терапии [1].

Индоцианин зеленый (ИЗ) в качестве красителя широко применяется в различных областях медицины благодаря сильному поглощению в ближней инфракрасной (ИК) области спектра, низкой токсичности и быстрому выводу из организма. ИЗ - трикарбоцианиновый краситель с ярко выраженным пиком поглощения в области ~790 нм и более низким пиком в области ~720 нм. В видимой области он практически не имеет поглощения. Его химическая формула - $C_{43}H_{47}N_2O_6S_2Na$, молекулярный вес – 775 [2].

В течение многих лет он применялся только в диагностике в качестве контрастного вещества при визуализации крови и кровенасыщенных органов [2]. В последнее десятилетие его применение расширилось и в область фототерапии опухолей, фотокоагуляции и сваривания тканей, что объясняется его значительным поглощением на длине волны мощных диодных лазеров [3-5]. Узкий пик поглощения позволяет использовать этот краситель для селективного лазерного термолиза биотканей [5].

Поскольку в растворе ИЗ активно связывается с альбумином в сыворотке крови и быстро разносится по всему организму, для доставки в нужную область и локальной окраски биоткани может использоваться капсулированный ИЗ [6], созданный с применением технологии получения полиэлектролитных микрокапсул [7].

Цель данной работы – развитие метода фотодинамического липолиза с применением капсулированного ИЗ.

Методы и материалы

Изготовление капсулированного ИЗ

Микрокапсулы, содержащие ИЗ, получали адсорбцией противоположно заряженных полиэлектролитов на поверхности микрочастиц карбоната кальция, полученного совместным осаждением продуктов реакции обмена солей кальция и угольной кислоты [8] с комплексом ИЗ и биоразлагаемого полиэлектролита хитозана.

Комплекс хитозана и ИЗ получали, сливая равные объемы водных растворов реактивов. При этом раствор индоцианина зеленого имел концентрацию 2 мг/мл, раствор хитозана — 4 мг/мл. Факт получения комплекса фиксировали по изменению мутности раствора, связанной, по-видимому, с формированием разветвленных полимерных цепей в результате взаимодействия между хитозаном и ИЗ по механизму образования интерполиэлектролитных комплексов.

Для получения микрочастиц карбоната кальция к 2.5 мл раствора комплекса ИЗ с хитозаном при перемешивании одновременно приливали по 625 мм³ 1М водных растворов $CaCl_2$ и Na_2CO_3 . После этого смесь оставляли для перекристаллизации частиц на 30 секунд и трижды промывали деионизованной водой, для чего микрочастицы в суспензии осаждали центрифугированием в течение 1 минуты при факторе разделения 5000 G, сливали надосадочную жидкость и ресуспензировали осадок в воде.

После этого на поверхности капсул формировали покрытие, состоявшее из 4 бислоев биосовместимых хитозана и декстран сульфата. Полиэлектролиты последовательно адсорбировали из растворов с концентрацией 2 мг/мл в 0.15М водном растворе NaCl (рис. 1). После 10 мин инкубации частиц в растворе полиэлектролита суспензию центрифугировали, надосадочную жидкость сливали, и осадок трижды промывали деионизованной водой для удаления несвязанного полиэлектролита.

После формирования оболочек частицы-ядра карбоната кальция растворяли в 2М водном растворе динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в течение 30 минут, полученные капсулы однократно промывали в растворе ЭДТА и трижды — в деионизованной воде. Полученные капсулы по данным оптической микроскопии имели диаметр порядка 4-5 мкм.

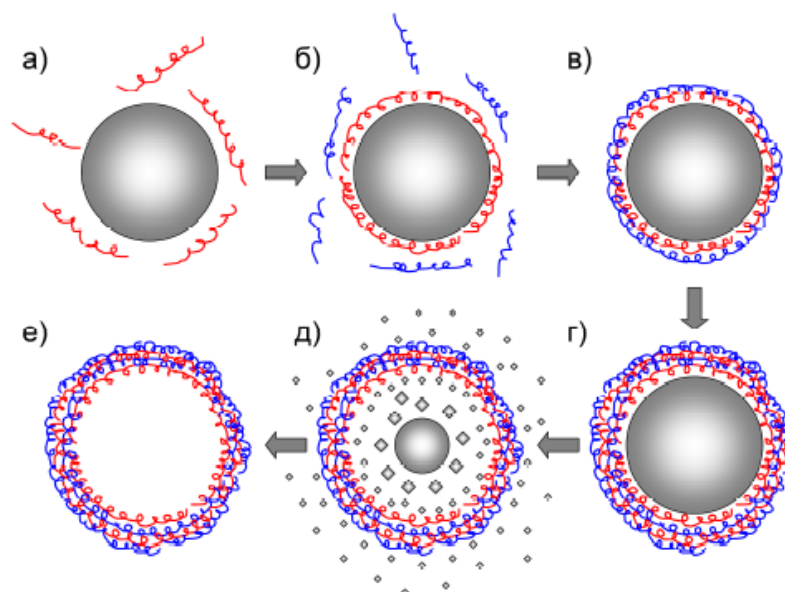


Рис. 1 Схема процесса получения полиэлектролитных микрокапсул

Экспериментальная установка и методика эксперимента

Исследование динамики изменения состояния жировой ткани проводилось на экспериментальной установке, состоящей из микроскопа Биолам П2-1 (ЛОМО, Россия), к которому был присоединена цифровая видеокамера DCM500 (USB2.0) (Shangrao TeleView Optical Instruments Co., Ltd., Китай) с разрешением 5 мегапикселей, соединенная с персональным компьютером (см. рис. 2).

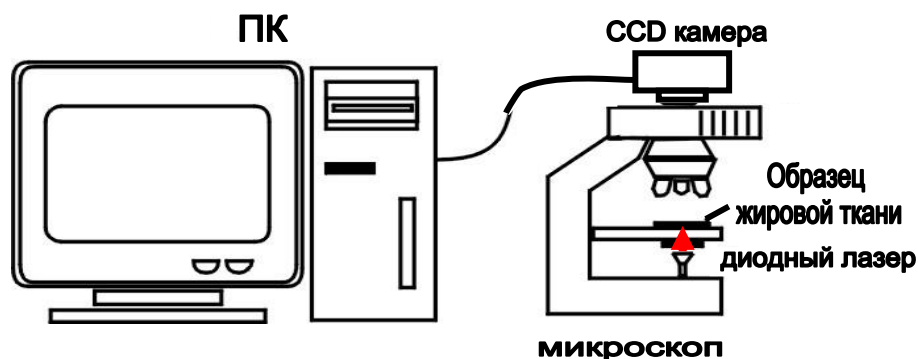


Рис. 2 Схема экспериментальной установки для исследования динамики изменения состояния жировой ткани

В качестве исследуемого объекта использовалась жировая ткань человека (послеоперационный материал). После замораживания, делали тонкие срезы ткани толщиной приблизительно 100 мкм. Измерения проводились с помощью микрометра с точностью ± 5 мкм. Затем приготовленный образец помещали на предметный столик микроскопа и делали снимок интактной ткани. Затем на ткань наносилось несколько капель раствора, содержащего капсулы красителя, и производилось облучение ткани в течение 1 минуты мощностью 1.5 Вт. Облучение проводилось с использованием диодного лазера OPC-B015-MMM-FCTS (Opto Power Corp., США) на длине волны 805 нм.

После облучения образец снова помещался на предметный столик микроскопа и наблюдался в течение 2 часов, при постоянной температуре 33С°. Температура поддерживалась постоянной при помощи термостатического столика, помещенного на предметный столик микроскопа. Снимки делались каждые 5 минут.

Результаты и обсуждение

Изменение состояния жировой ткани представлено в серии фотографий на рисунке 3. На фотографии (рис. 3а), сделанной сразу после облучения, кроме жировых клеток отчетливо видны капсулы ИЗ (на рисунке две из них отмечены стрелками). Через 45 минут после облучения (рис. 3б) видны изменения в клетках, это связано с началом процесса разрушения. Через 2 часа (рис. 3в) можно наблюдать частичное, а через 2 часа 45 минут (рис. 3г) практически полное разрушение клеток. Также четко видны оставшиеся на ткани капсулы.

В работе [9] было показано, что ИЗ связывается с белками мембран жировых клеток. При этом максимум поглощения красителя смещается в длинноволновую область (805.8 нм). Поскольку ИЗ является фотосенсибилизатором, то при низкоинтенсивном облучении ткани, окрашенной раствором ИЗ, лазерным излучением с длиной волны 805 нм происходит фотодинамическая реакция, в процессе которой образуются свободные радикалы, разрушающие мембраны. Через образовавшиеся поры цитоплазма клеток будет выходить наружу, и клетка потеряет свою форму.

Известно, что капсулированный ИЗ не может образовывать подобные связи с белками [8]. Можно предположить, что при облучении ткани под действием тепла капсулы разрушаются, ИЗ выходит наружу и окрашивает мембраны клеток. Поскольку ИЗ имеет пик поглощения в области 800 нм, то низкоинтенсивное излучение лазера, по-видимому, вызывает локальный разогрев капсул, не повреждая при этом биоткань.

Можно предположить, что облучение светом окрашенной жировой ткани будет приводить к разрушению ее клеток путем апоптоза.

Заключение

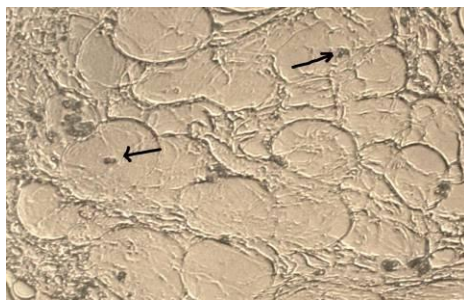
Предположения о разрушении капсул с ИЗ под действием излучения диодного лазера на длине волны 805 нм и апоптотическое разрушение мембран жировых клеток, окрашенных ИЗ, выдвигаемые на основе эксперимента, нуждаются в детальном изучении и проверке, что является целью будущих исследований.

Возможно, данные исследования могут быть применены для развития оптических технологий, направленных на лечение нежелательных подкожных жировых отложений. Оптические технологии предполагают менее опасные для пациента способы удаления, чем широко распространенные хирургические и фармацевтические.

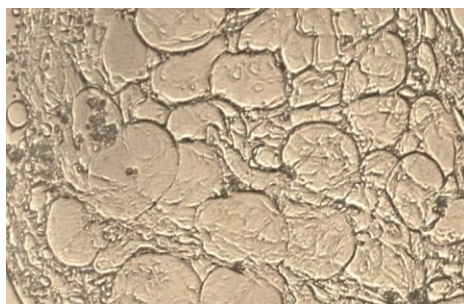
Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта № 224014 PHOTONICS4LIFE of FP7-ICT-2007-2, и Государственного контракта № 02.740.11.0484.

Список литературы

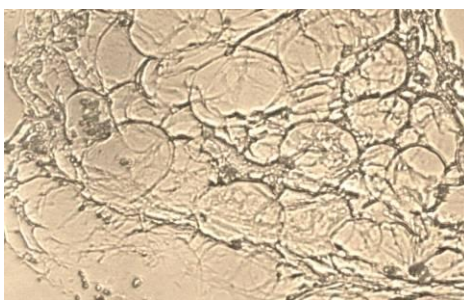
1. Serge R. Mordon, Benjamin Wassmer, et al. // Biomedical engineering online. 2008. N.2
2. Green F.J. The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators. Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, Wisconsin, 407, 1990.
3. Christoph Abels, Sonja Fickweiler, Petra Weiderer, et al. // Arch. Dermatol. Res. 2000. V. 292. P.404-411
4. Genina E.A., Bashkatov A.N., Simonenko G.V., et al.// J. Biomed. Opt. 2004. V. 9. N. 4. P. 828-834
5. Tuchin V.V., Genina E.A., Bashkatov A.N., et al. // Lasers Surg. Med. 2003. V. 33. N. 5. P. 296-310
6. Yanina I.Yu., Tuchin V.V., Portnov S.A., Svenskaya Yu.I.// Medical laser application. 2010. V.25. P. 187
7. Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 16. N. 37, P. 2201-2205
8. Sukhorukov G. B., Volodkin D. B., Guenter A.M., et. al. // Journal of Materials Chemistry. 2004. V. 14. P. 2073 – 2081
9. Янина И.Ю., Симоненко Г.В., Кочубей В.И., Тучин В.В. //Оптика и спектроскопия. 2010. Т.109. № 2. С. 247-255



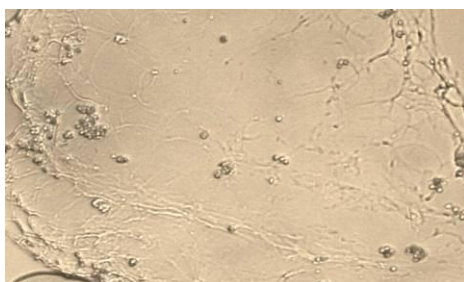
а)



б)



в)



г)

Рис. 3 Состояние жировой ткани до и после окрашивания и облучения.
а) Снимок исследуемой жировой ткани сразу после облучения;
б) Снимок через 45 минут после облучения;
в) Снимок через 2 часа после облучения;
г) Снимок через 2 часа 45 минут после облучения

Монте-Карло моделирование распространения света для дозиметрии оптического излучения при лазерной терапии синуситов верхнечелюстных и лобных пазух

Р.А. Разделкин, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин

Введение

Синусит – это воспаление околоносовых пазух. Таких пазух у человека несколько: это верхнечелюстные пазухи (гайморовы), которые расположены в толще верхней челюсти, решетчатые, расположенные за переносицей, а также сфеноидальные и лобные пазухи.

Роль этих пазух разнообразная. Каждая из этих пазух открывается в носовые ходы. Через отверстия этих пазух происходит обмен воздухом и выделяется слизь. Слизистая оболочка околоносовых пазух переходит в полость носа. Поэтому любой воспалительный процесс в полости носа, при котором возникает отек слизистой, вызывает воспалительный процесс и в пазухах. В результате отека слизистой носа происходит закрытие отверстия, через которые пазухи сообщаются с ней. Это приводит к тому, что в пазухе, которая представляет собой полость, скапливается слизь. Она начинает оказывать давление на стенки пазухи, что вызывает ощущение боли.

Лечение синуситов в настоящее время представляет собой одну из важнейших задач современной оториноларингологии. По данным ряда исследований за последнее десятилетие заболеваемость на 1000 населения хроническими синуситами увеличилась почти в три раза, а удельный вес госпитализированных по поводу болезней носа и околоносовых пазух увеличивается ежегодно в 1,5–2 раза. На первом месте по частоте заболеваний находятся синуситы и риниты верхнечелюстных пазух.

На современном этапе развития медицины все большее распространение получают немедикаментозные физиотерапевтические методы лечения: лазеротерапия, магнитотерапия, лазерофорез, фотодинамическая терапия и др. Наиболее эффективной считаются лазеро и фотодинамическая терапия, так как использование лазерных источников излучения позволяет достаточно точно оценить дозу облучения и дает возможность доставки излучения к тканям с помощью волоконной оптики. Но достоверную информацию о глубине проникновения лазерного пучка в материал, температурном поле и зоне термического влияния, а также о доле поглощенного излучения получить достаточно трудно из-за сложности постановки экспериментальных исследований, поэтому на практике определение параметров облучения в основном производится эмпирическим путем. В этом случае наиболее оптимальным решением проблемы является метод Монте-Карло. Он позволяет получить спектральные характеристики рассеивающих систем в условиях многократного рассеяния, учитывая многослойную структуру.

Методика моделирования

Задачей эксперимента было моделирование доставки излучения к верхнечелюстной и лобной пазухе. К верхнечелюстной пазухе доставка излучения производилась двумя способами: через кожу и через собачью ямку. Модель этих экспериментов представлена в таблицах 1-3. На рис. 1-4 изображены оптические свойства биотканей, на основе которых производилось моделирование. В нашем эксперименте они определялись параметрами, указанными в таблице № 4.

Результаты моделирования

Основной характеристикой при проведении лазеротерапии является величина получаемой пациентом разовой дозы облучения, определенная, как произведение мощности лазерного излучения на время процедуры: $P = W \times T$, где P – доза облучения, W – плотность мощности, T – время излучения.

Таблица 1. Оптическая модель облучения верхнечелюстной пазухи через кожу

Слой	Толщина
Кожа	1-1.5 мм
Жировая ткань	0.5-1 см
Кость	0.1-1 мм
Слизистая оболочка	0.1-1 мм

Таблица 2. Оптическая модель облучения верхнечелюстной пазухи собачью ямку

Слой	Толщина
Слизистая оболочка	0.1-1 мм
Кость	0.1-1 мм
Слизистая оболочка	0.1-1 мм

Таблица 3. Оптическая модель облучения лобной пазухи

Слой	Толщина
Кожа	1 мм
Жировая ткань	2-3 мм
Кость	1-4 мм

Таблица 4. Параметры для расчета содержания крови в коже

Слой	Содержание крови, %	Средний диаметр сосудов, мкм
Эпидермис	0	-
Верхняя дерма	1.7	6
Ретикулярная дерма	1.4	15
Нижняя дерма	1.7	6

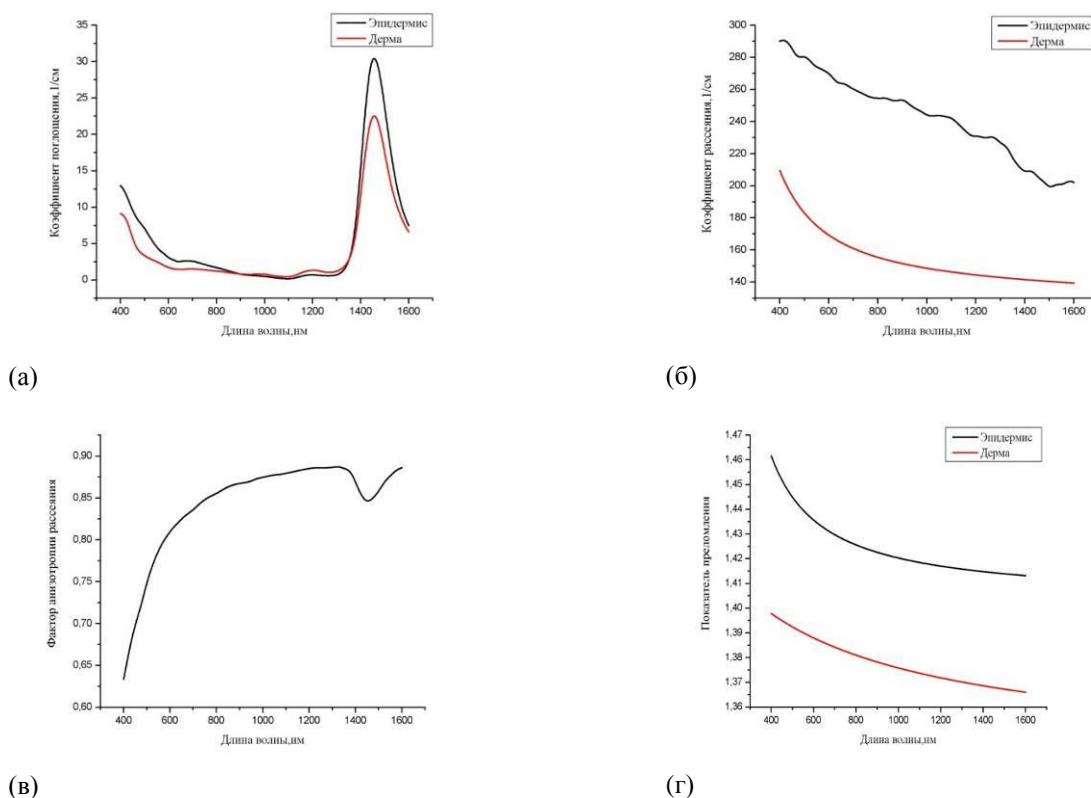


Рис. 1 Оптические свойства кожи а) коэффициент поглощения; б) коэффициент рассеяния; в) фактор анизотропии рассеяния; г) показатель преломления

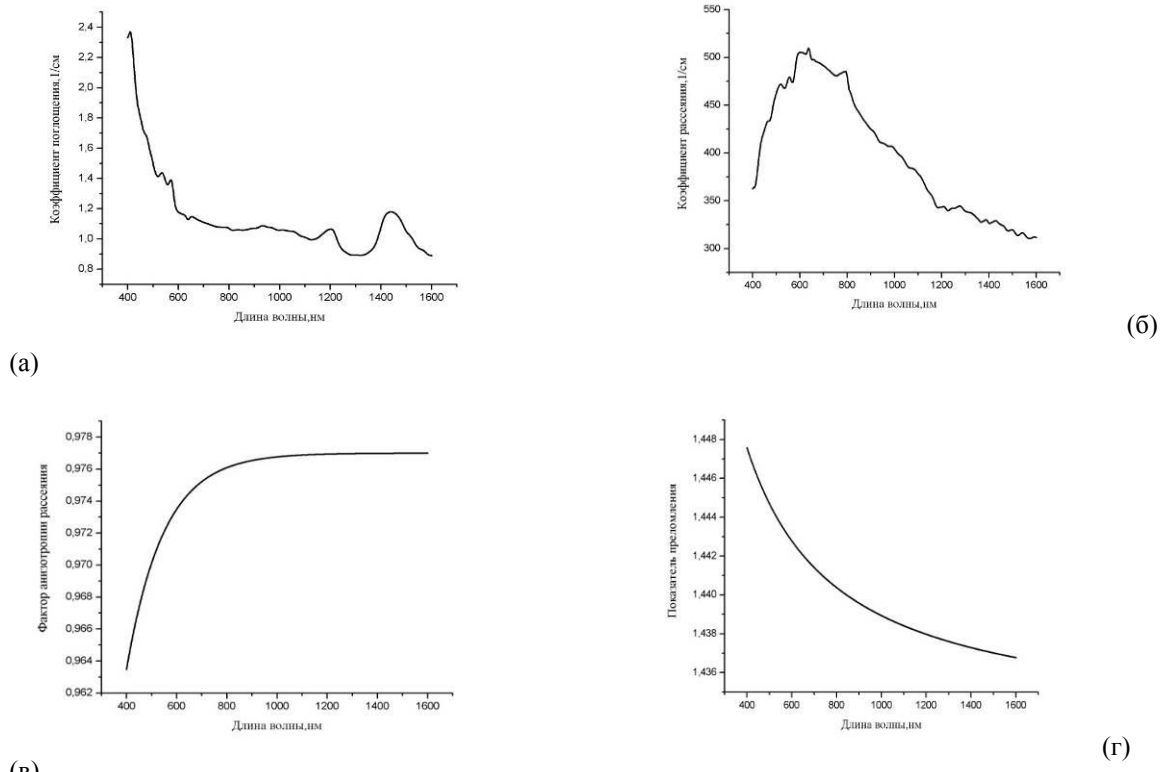


Рис. 2 Оптические свойства жировой ткани а) коэффициент поглощения; б) коэффициент рассеяния; в) фактор анизотропии рассеяния; г) показатель преломления

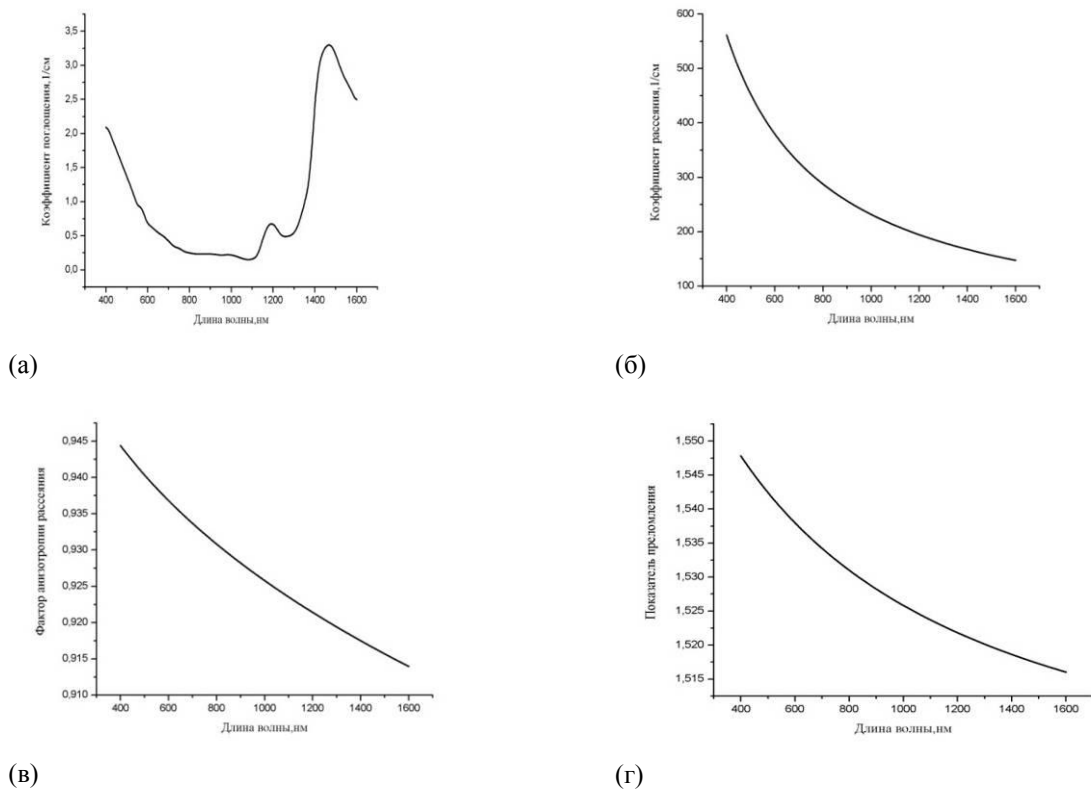


Рис. 3 Оптические свойства костной ткани а) коэффициент поглощения; б) коэффициент рассеяния; в) фактор анизотропии рассеяния; г) показатель преломления

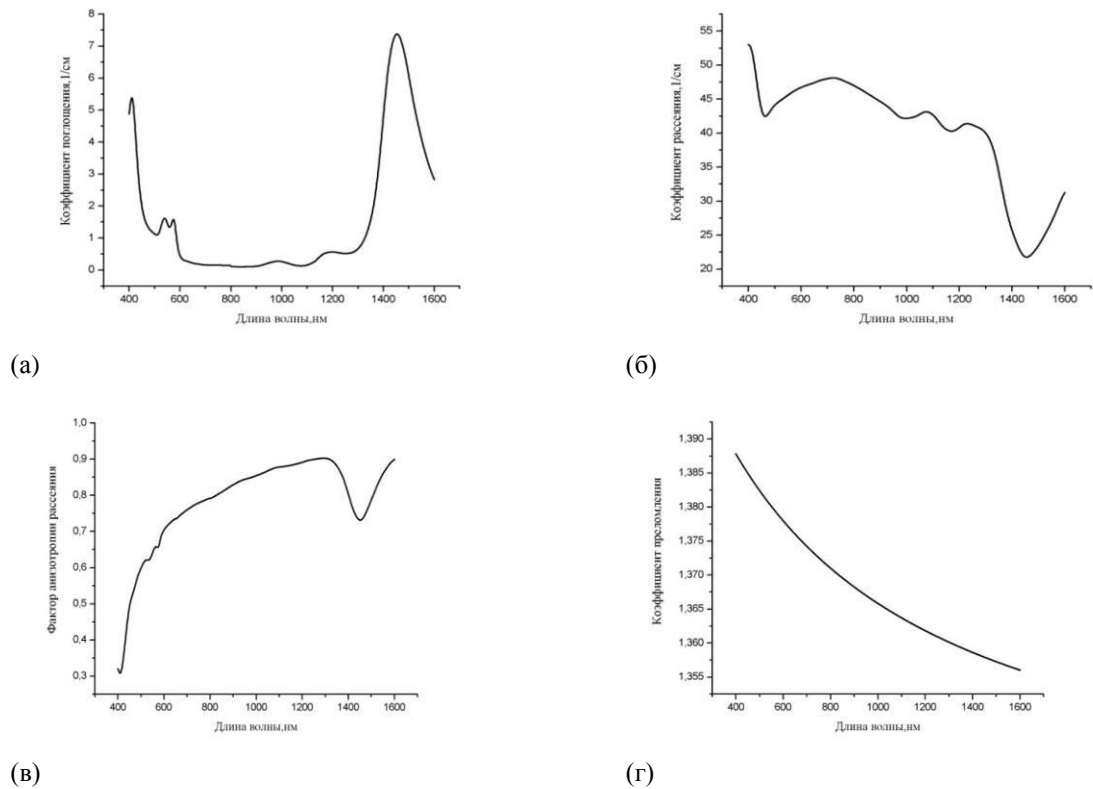


Рис. 4 Оптические свойства слизистой оболочки а) коэффициент поглощения; б) коэффициент рассеяния; в) фактор анизотропии рассеяния; г) показатель преломления

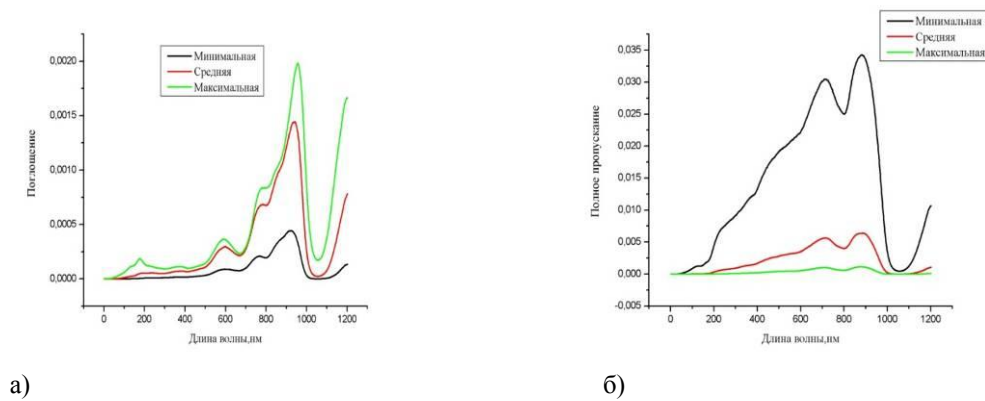
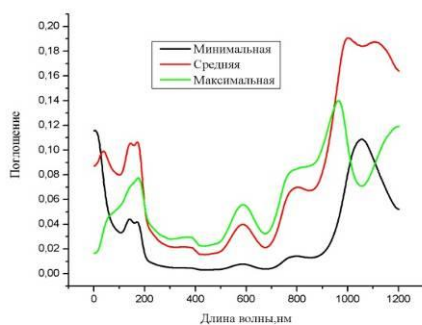
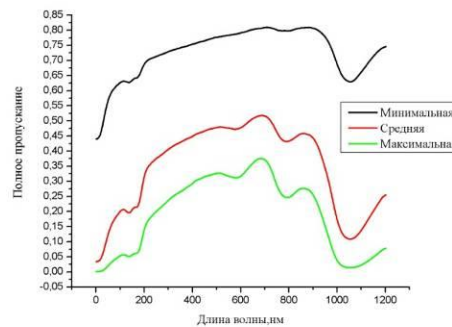


Рис. 5 Результат моделирования облучения верхнечелюстной пазухи через кожу а) поглощение в слизистой оболочке; б) полное пропускание;

Используемый метод моделирования Монте-Карло позволяет описать процесс прохождения лазерного излучения на всем пути внутри объекта. В частности позволяет определить количество поглощенного излучения каждым слоем, благодаря чему в расчетах для дозиметрии излучения можно перейти к расчету поглощаемой дозы. Она равна произведению дозы излучения на коэффициент поглощения: $P_{\text{полг}} = W \times T \times k_{\text{полг}}$, где $k_{\text{полг}}$ - коэффициент поглощения. В плане лечения синуситов особый интерес представляет слизистая оболочка, так как она является основной питательной средой для бактерий. Зная плотность мощности излучения, используемую при лечении и коэффициент поглощения (рис.5а, 5б) нетрудно рассчитать искомую дозу.



А)



б)

Рис. 6 Результат моделирования облучения верхнечелюстной пазухи через собачью ямку а) поглощение в слизистой оболочке; б) полное пропускание;

Заключение

Использование метода моделирования Монте-Карло позволяет решить проблему послышной дозиметрии лазерного излучения при лечении широкого спектра заболеваний, для которых целесообразно применение лазеротерапии. Благодаря этому методу появляется возможность для анализа оптимизации ввода излучения, а также повышения эффективности его доставки. Главным результатом моделирования является расчет необходимой дозы облучения.

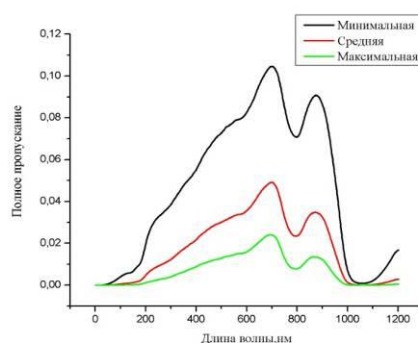


Рис. 7 Результат моделирования облучения лобной пазухи полное пропускание

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-02-92224; RFBR-08-02-92224-NNSF_a (RF-P.R. China); Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (грант № RUB 1-2932-SR-08); проекта 224014 Photonics4life-FP7-ICT-2007-2; и государственных контрактов 02.740.11.0484, 02.740.11.0770, и 02.740.11.0879.

Лабораторная работа «Фотодинамическая терапия жировой ткани»

И.Ю. Янина, Г.В. Симоненко, В.В. Тучин, Б. А. Медведев

С целью систематизации знаний и формирования навыков работы с биомедицинской аппаратурой и биологическими образцами магистрантов, обучающихся по программам биофизика и медицинская физика, в рамках лабораторного практикума предлагается методика проведения экспериментальных исследований по фотодинамической терапии на примере жировой ткани. В качестве задач ставятся следующие: 1) получение и анализ фотодинамического действия на жировые клетки; 2) обнаружение и описание морфологических признаков липолиза и гибели жировых клеток на основе анализа микроизображений и гистологических срезов.

Введение

Одной из проблем современного состояния общества является ожирение, которое часто сопровождается многими тяжелыми заболеваниями, поэтому одной из важных задач современной медицины является исследование малоинвазивных или неинвазивных способов воздействия на жировые клетки с целью уменьшения их массы или деструкции.

Жировая ткань — разновидность соединительной ткани животных организмов, образующаяся из мезенхимы и состоящая из жировых клеток — адипоцитов. Адипоциты жировой ткани характеризуются определенным размером и количеством. Размер жировых клеток колеблется от 25 до 200 мкм в диаметре, их средний диаметр равен 100 мкм [1, 2]. Так, при ожирении может происходить увеличение их диаметра почти в 2 раза, а при тяжелых формах может дополнительно увеличиваться и число адипоцитов вследствие трансформации "спящих" клеток-предшественников [3].

Жировая ткань человека состоит на 60-85% из липида, на 5-30% из воды и на 2-3% из белков. Основную массу липидов в жировой ткани человека составляют нейтральные жиры, или триглицериды (90-99%). Остальную массу составляют диглицериды и моноглицериды (1-3%), фосфолипиды и гликолипиды (0.5-3%), свободные жирные кислоты и холестерин (0.5-1.7%) [4].

Спектр пропускания слоя смеси липидов в ближней ИК области идентичен спектру пропускания жировой ткани человека, выраженный полосами поглощения липидов. Эти спектры используются при определении характера распространения и поглощения света различных длин волн в жировой ткани для того, чтобы обеспечить прямое нагревание жира лазерным светом соответствующей длины волны.

Одним из щадящих и достаточно эффективных способов физического воздействия на жировые клетки, является метод фотодинамической терапии при контролируемой температуре [5-8]. В результате происходит липолиз жировых клеток – частичный выход внутриклеточного содержимого адипоцита при образовании временных пор в мембране под действием внешних физических или внутренних биохимических воздействий.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – нехирургический метод лечения опухолей [9-12]. Он основан на селективном накоплении определенных светопоглощающих препаратов (фотосенсибилизаторов) в опухолевой ткани, способных вызывать фотореакции в биологических тканях после облучения светом определенной длины волны.

В результате освещения в клетке начинаются фотохимические процессы, в которых происходит перенос поглощенной световой энергии от возбужденной в триплетное состояние молекулы сенсибилизатора к кислороду с образованием его электронно-возбужденной формы - синглетного кислорода, который затем окисляет молекулы биологического субстрата [10, 13, 14].

Когда концентрация красителя и плотности мощности излучения сравнительно невысоки ($C=0.001-0.1$ мг/мл и $P = 100-200$ мВт/см²), такие повреждения носят местный характер и не приводят к разрушению мембраны клетки целиком, таким образом, такие местные повреждения можно рассматривать как временное увеличение пористости мембраны клетки и увеличение проницаемости мембраны клетки. Меняя концентрацию красителя и мощности излучения, возможно, обеспечить контролируемые изменения пористости мембраны клетки в некоторых пределах. Таким образом, следствием фотодинамического эффекта (ФДЭ) могут быть как обратимые быстро восстанавливающиеся повреждения, так и необратимые повреждения, приводящие к гибели клетки.

Фотодинамическая терапия жировой ткани. В качестве сенсибилизатора могут использоваться различные препараты (индоцианин зеленый, метиленовый синий и т.д.), вводимые местно с помощью инъекций или путем диффузии через кожу. Затем

производиться местное облучение с помощью диодного лазера, свет подводится через оптоволокно.

Фотодеструкция жировых клеток при фотодинамическом воздействии происходит в основном по двум сценариям – это апоптоз или некроз клеток. Эти две формы гибели клеток различаются на биохимическом и морфологическом уровнях.

Некроз – непрограммируемая, патологическая форма клеточной смерти, характеризуется разрывом цитоплазматической и внутриклеточных мембран. Это приводит к разрушению органелл, высвобождению лизосомальных ферментов и выходу цитоплазмы в межклеточное пространство. Некроз могут вызывать физические и химические повреждения (механическая травма, обморожение, ожог, недостаток кислорода, отравление). При относительно благоприятном исходе вокруг омертвевших тканей возникает реактивное воспаление, которое ограничивает мертвую ткань и некротические массы поглощаются макрофагами. Неблагоприятный исход некроза – это гнойное (септическое) распространение зоны некроза.

Апоптоз — это форма гибели клетки, проявляющаяся в уменьшении ее размера, конденсации и фрагментации хроматина, уплотнении наружной и цитоплазматических мембран без выхода содержимого клетки в окружающую среду, фагоцитируемого макрофагами и клетками-соседями (Рис. 1) [15, 16]. Хорошо известно влияние тепловых, гипоксических или цитотоксических факторов на апоптоз. Остаются недостаточно изученными метаболические причины апоптоза. Однако были получены данные о вкладе нерегулярности цепи жирных кислот, возникающей при ожирении и старении, в запуск определенной формы апоптоза. Липоапоптоз – одна из форм апоптоза, которая является результатом избытка жирных кислот (стеатоз) [17]. При ожирении процесс апоптоза нарушается и получается, что клетки непрерывно делятся. Аналогично, для раковой опухоли, когда клетки лишены механизма апоптоза, однако за счет ФДТ можно «включить» механизм разрушения раковых клеток за счет апоптоза.

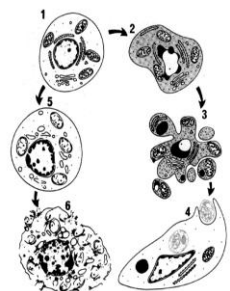


Рис. 1 Последовательность ультраструктурных изменений при апоптозе (справа) и некрозе (слева) [16]:
1 – нормальная клетка; 2 – начало апоптоза; 3 – фрагментация апоптотической клетки; 4 – фагоцитоз апоптотических телец окружающими клетками; 5 – гибель внутриклеточных структур при некрозе; 6 – разрушение клеточной мембраны

Биохимические изменения происходят достаточно быстро и с этим связаны трудности их выявления. Морфологическим признаком апоптоза является уменьшение (сморщивание) клетки в размере, а некроза – увеличение размеров клетки (разбухание) (см. таблицу 1). Данный признак достаточно просто определяется визуально с помощью цифрового микроскопа.

В данной работе в качестве фотосенсибилизатора предлагается использовать индоцианин зеленый. Он относится к фотодинамическим красителям и успешно используется при ФДТ опухолей [6, 18]. Обычно индоцианин зеленый используется для инфракрасной визуализации и терапевтических воздействий, связанных с его селективно-поглощающими свойствами (790-810 нм), позволяющими эффективно визуализировать и нагревать с помощью излучения диодного лазера окрашенный объект на приемлемой для многих медицинских применений глубине в ткани, поскольку свет ближнего ИК излучения мало поглощается и рассеивается биотканями [10].

Индоцианин зеленый представляет собой трикарбоцианиновый краситель с ярко выраженным пиком поглощения в ближней ИК-области спектра (789 нм). Его химическая формула - $C_{43}H_{47}N_2O_6S_2Na$, молекулярный вес - 775. При взаимодействии с биотканью пик

смещается в длинноволновую область. В спектре поглощения индоцианина зеленого наблюдается две полосы поглощения, при этом длинноволновая полоса соответствует мономеру, коротковолновая - димеру красителя.

Таблица 1. Сравнительная характеристика некроза и апоптоза

Признак	Апоптоз	Некроз
Индукция	Активируется физиологическими или патологическими стимулами	Зависит от повреждающего фактора
Распространенность	Одиночная клетка	Группа клеток
Биохимические изменения	Энергозависимая фрагментация ДНК эндогенными эндонуклеазами. Лизосомы интактные.	Нарушение или прекращение ионного обмена. Из лизосом высвобождаются ферменты.
Распад ДНК	Внутриядерная конденсация с расщеплением на фрагменты	Диффузная локализация в некротизированной клетке
Целостность клеточной мембраны	Сохранена	Нарушена
Морфология	Сморщивание клеток и фрагментация с формированием апоптотических телец с уплотненным хроматином	Набухание и лизис клеток
Воспалительный ответ	Нет	Обычно есть
Удаление погибших клеток	Поглощение (фагоцитоз) соседними клетками	Поглощение (фагоцитоз) нейтрофилами и макрофагами

В рамках лабораторной работы ставится **задача** поиска оптимальных параметров (плотности мощности, времени облучения) и условий для обеспечения липолиза и гибели клеток путем подбора концентрации красителя и режима облучения, для реализации технологии «мягкого» управляемого воздействия, при которой клетка не погибает сразу, а индуцируется липолиз и последующий апоптоз.

Экспериментальная часть

Лабораторная работа состоит из трех упражнений, первое из которых связано с приобретением навыков приготовления биологического образца, а два последующих с проведением исследований при фотодинамическом воздействии на жировую ткань.

Упражнение 1. Приготовление срезов жировой ткани

Принадлежности: набор покровных и предметных стекол, микротомный нож, микрометр

Порядок выполнения работы:

На подготовительном этапе необходимо приготовить срезы куриной жировой ткани с использованием микротомного ножа. Для изучения процесса липолиза клетки, в экспериментах *in vitro* приготавливаются образцы жировой ткани толщиной 100 мкм, площадью 5×10 мм. Срезы делают произвольной толщины, а затем из них отбираются соответствующие толщине слоя от 70 до 100 мкм. Толщина измеряется с помощью микрометра. Для измерения толщины срезы помещаются между двумя покровными стеклами, и делается отсчет по шкале микрометра. Для приготовления срезов, необходимо предварительно на сутки поместить жировую ткань в морозильную камеру. Кроме этого за 10 – 15 минут до начала работы в морозильную камеру необходимо поместить и микротомный нож.

Упражнение 2. Визуализация морфологических изменений, происходящих с жировыми клетками в результате фотодинамического действия.

Принадлежности: диодный лазер (твердотельный диодный лазер VD-VII DPSS, 808 нм), 40% водно-спиртовой раствор индоцианин зеленый (0.01 мг/мл), весы, набор покровных и предметных стекол, микротомный нож, дозатор.

Описание установки и подготовка ее к работе

Приготовленный образец (срез) помещается на предметное стекло, окрашивается красителем (в течение 10 мин), взвешивается (излишки красителя предварительно удаляются салфеткой) и размещается вместе с предметным стеклом на нагреваемом столике цифрового микроскопа, к которому присоединен жидкостный термостат ТЖ-ТС-01 (температура которого изменяется от 37 до 43°C, с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$). После установления выбранной температуры образца (одно из значений в диапазоне от 37 до 43°C, для начального установления требуется 15-20 мин), регистрируется микроскопическое изображение образца, следом производится облучение светом жировой ткани в течение заданного времени, взвешивание образца и вновь регистрация микроскопического изображения через одинаковые промежутки времени (5 мин) в течение 3 часов.

Фотография экспериментальной установки приведена на рис. 2.

После получения серии фотографий студентам необходимо проследить за морфологическими изменениями размера клеток во времени, а именно оценить линейный размер клеток до и после облучения. Выбираются любые 10 клеток, которые были облучены и за размерами которых необходимо проследить.

С помощью стандартной программы Paint вычисляются размеры выбранной клетки в пикселях. Для клетки делался отсчет по горизонтали и по вертикали, затем делался подсчет линейных размеров – площади по формуле $S = \pi ab$, где a , b – длины большой и малой полуосей эллипса. Затем производится пересчет в мкм.

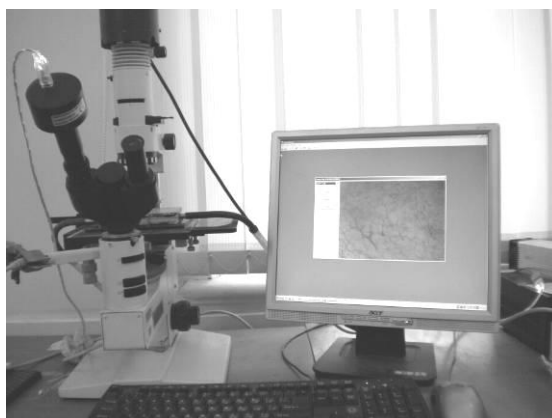


Рис. 2 Внешний вид установки

2. Порядок работы с лазером (рис. 3):

2.1 Включить лазер в сеть

2.2 Нажать на кнопку On на панели лазера и убедиться в наличие лазерного излучения. С помощью листка белой бумаги ознакомьтесь с ходом юстировочного пучка лазера.

2.3 Поворотом ручки Current Set установите требуемую силу тока, соответствующую мощности в 1 Вт (табл. 2).

2.4 Подведите оптоволокно к образцу на расстоянии 1 мм и облучите в течение 1 мин.

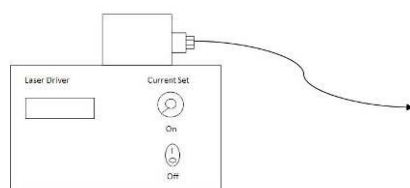


Рис. 3 Схема лазера

Таблица 2. Градуировка лазера

I, A	P _{out} , W
1.9	1
2.9	2
4.1	3
5.3	4
6.5	5

Спектр излучения рабочего лазера (рис. 4) совпадает со спектром поглощения красителя (рис. 5).

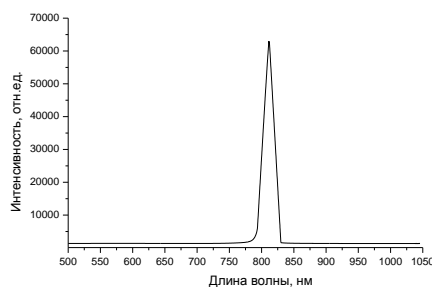


Рис. 4 Спектр излучения лазера

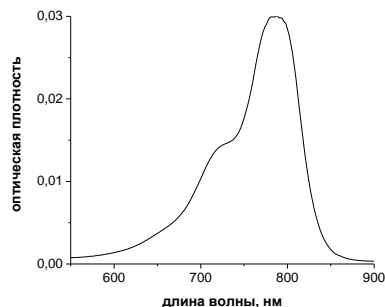


Рис. 5 Спектр поглощения индоцианина зеленого

Таблица 3

Источник излучения	Длина волны, нм	Плотность мощности, мВт/см ²	Время облучения, мин
твердотельный диодный лазер VD-VII DPSS	808	250, 375, 500, 625	1 и 2

Таблица 4

Краситель	ИЗ
Концентрация, мг/мл	0.01
Максимум поглощения, нм	700 – 805

Изображения клеток, полученные с помощью цифрового микроскопа, сохраняются на ПК. Программное обеспечение для поддержки работы фотокамеры (DCM500 с разрешением 5 Мегapixel) включает программу Score Photo 3.0 для обработки изображений. Запись файлов изображений на диск осуществляется в формате BMP (Windows Bitmap).

Обработка изображения, полученного с помощью цифровой камеры и сохраненного в виде графического файла необходимо производить с помощью графического редактора типа GIMP или Photoshop. Результатом обработки изображения должно быть среднее значение яркостей пикселей, составляющих исследуемое изображение. Следует открыть изображение в программе GIMP и последовательным нажатием кнопок на панели инструментов Окна – Панели - Гистограмма определить Среднее.

Замечание 1. При работе с цифровой камерой следует помнить, что значение яркостей пикселей, составляющих изображение при отсутствии объекта на предметном столике микроскопа не должно превышать 255. Для количественной обработки необходимо, чтобы это значение яркости не превышало 220 – 230. Если значение яркости превышает указанное значение, то яркость освещения можно изменить с помощью резистора блока питания коллиматора микроскопа. Если начальная яркость изображения при отсутствии исследуемого образца имеет значение меньше чем 150, то освещенность объекта должна быть увеличена.

Замечание 2. Для правильного вычисления необходимых величин не забывайте снимать значение фона. Это означает, что при выключенном осветителе необходимо измерить по описанной выше методике соответствующее среднее значение яркости пикселей, составляющих изображение.

Примеры изображений, демонстрирующие липолиз, приведены на рис. 6.

Упражнение 3. Регистрация изменения веса образцов жировой ткани после фотодинамического действия

Принадлежности: электронные весы, набор покровных и предметных стекол

Описание установки и подготовка ее к работе

Необходимо провести последовательное взвешивание образца после окрашивания (до облучения), после облучения и с периодом 30 мин в течение 3 часов, построить графики зависимости изменения массы (мкг) образцов от времени (мин) и сделать выводы об изменениях, происходящих с жировой тканью. Взвешивание производится с помощью электронных весов (рис. 7). Для начала взвешивается покрывное стекло – принимается за начальное значение на табло весов. Далее на покрывное стекло помещаются исследуемые образцы.

Предполагается стандартная форма отчетности. В качестве контрольных, формулируются вопросы, связанные с механизмами фотохимических реакций, лежащих в основе ФДТ, морфологическими признаками некроза и апоптоза, свойствами лазерного излучения.

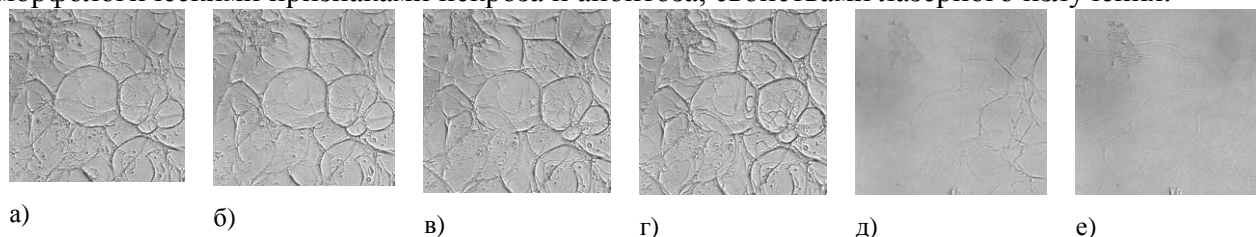


Рис. 6 Изображения образца подкожной жировой ткани, окрашенных индоцианином зеленым до (а) и после (б-е) облучения лазером в течение 1 мин. Время между фотографированием и окончанием облучения 2 мин (б), 3 мин (в), 15 мин (г), 240 мин (д), 295 мин (е). Температура образца 33°C. Дiodный лазер, 810 нм, плотность мощности 500 мВт/см.²



Рис. 7. Электронные весы

Результаты занести в таблицу 5

Список литературы

1. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: «Мир», 1985, Т. 3.с. 761-763
2. Gurr M. I., Jung R. T., Robinson M. P. // Int. J. Obesity. 1982. V.6. P.419-436
3. Черкасова О.А., Симоненко Г.В., Тучин В.В. Исследование жировой ткани при температурном воздействии // Проблемы оптической физики, Саратов: Изд-во СГУ, 2003, С. 32-38
4. Смолянская О. А. Исследование термоиндуцированных изменений оптических свойств жировой ткани трансиллюминационным, спектральным и флуоресцентным методами/ Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Санкт-Петербург, 2007
5. Altshuler G.B., Anderson R.R., Manstein D., et al. // Lasers in Surgery and Medicine. 2001. V.29. P.416–432
6. Chen W.R., Adams R.L., Heaton S., et al. // Cancer Lett. 1995. V.88. P.15-19
7. Янина И.Ю., Симоненко Г.В., Тучин В.В. Физические способы воздействия на жировую ткань // Проблемы оптической физики, Материалы 11-ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, Изд.-во «Новый ветер», Саратов, 2008, С.64-76
8. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. 2-е издание, Москва, Физматлит, 2010, 479 с
9. Красновский А.А. // Биофизика. 2004. Т.49. №2. С.305–322
10. Tuchin V.V. (ed.). Handbook of Photonics for Medical Science. CRC Press, Taylor & Francis Group, London, 2010
11. Миронов А.Ф. // СОЖ. 1996. №8. С. 32-40
12. Странадко Е.Ф. // Рос. Онкол. Журнал. 2000. №4. С.52-56
13. Рубин А.Б. Биофизика. М: Высш. школа, 1987, Т.2, 454 с
14. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высшая школа, с. 116-145

15. Lawen A. // BioEssays. 2003. V.25. P.888-896
16. Ярилин А.А. // Патол. физиол. эксп. терап. 1998. № 2. С. 38-48
17. Under R.H., Orci L. // Biochimica et Biophysica acta. 2002. V. 1585. P.202-212 (www.bba-direct.com)
18. Fickweiler S., Szeimies R.M., Bäuml W., et al. // J. Photochem. Photobiol. B. Biol. 1997. V.38. №2-3. P.178-183

Таблица 5

Масса, мкг Номер образца	До облучения (Мощность 1 Вт)	После облучения (1 мин)	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	150 мин	180 мин
1								
2								
3								
...								
Масса, мкг Номер образца	До облучения (Мощность 1 Вт)	После облучения (2 мин)	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	150 мин	180 мин
1								
2								
3								
...								
Масса, мкг Номер образца	До облучения (Мощность 1.5 Вт)	После облучения (1 мин)	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	150 мин	180 мин
1								
2								
3								
...								

ВОЛНОВАЯ ОПТИКА

Интерферометрия на основе цифровой записи и фурье-преобразования спекл-модулированных дифракционных полей для определения микросмещений

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

Представлена феноменологическая теория пространственного спектра фурье-спеклограммы рассеивающего объекта, выполнены эксперименты с записью цифровых спеклограмм в Фурье-плоскости. Выполнено компьютерное моделирование процессов записи спеклограмм и формирования дифракционных гало с модулирующими интерференционными полосами, отражающими смещение объекта. Рассматривается метод двухэкспозиционной спекл-фотографии с цифровой записью спекл-структуры дифракционного поля в дальней области дифракции и численной обработкой спеклограмм для определения микросмещений рассеивающих объектов.

С использованием компьютерных средств появилась возможность реализации процессов, аналогичных интерференционным процессам в аналоговых оптических системах. Высокоразрешающие цифровые средства записи оптических изображений позволяют реализовать в численной форме голографические процессы и методы интерференционных измерений [1-3]. К таким интерференционным методам относятся в первую очередь цифровая корреляционная спекл-интерферометрия, двухэкспозиционная спекл-фотография и голографическая интерферометрия [4-8].

Методы реконструкции изображения по пространственному распределению интенсивности дальнего дифракционного спекл-модулированного поля [9], реализованные с помощью использования компьютерных средств, также тесно связаны с проблемой получения информации об объектном поле.

В методе спекл-фотографии носителем измерительной информации является дифракционное гало, промодулированное интерференционными полосами, характеризующими величину и направление смещения объекта. В аналоговом методе дифракционное гало наблюдают в поле дифракции лазерного пучка на двухэкспозиционной спеклограмме – полосы модулируют дифракционное гало [4-6,10]. Локализация интерференционных полос в этом случае ограничивается областью дифракционного гало, что определяет, в частности, порог чувствительности метода спекл-фотографии. Подобного рода ограничения присущи также и методам голографической интерферометрии, в которых полосы модулируют изображение объекта. Исследованию пространственных спектров спекл-картин и аналоговых спеклограмм посвящены работы [11,12].

В цифровом методе спекл-фотографии дифракционное гало формируется с помощью численных методов [13,14]. В настоящей работе проводится теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей формирования дифракционного гало, получаемого при численном дифракционном преобразовании цифровой фурье-спеклограммы, и рассматривается метод цифровой спекл-фотографии с записью в фурье-плоскости для определения смещений рассеивающего объекта в микрометровом диапазоне.

На этапе цифровой записи спеклограммы в дальнем поле дифракции объектного поля реализуется аналоговый процесс фурье-преобразования комплексной амплитуды поля в плоскости объекта. Для распределения интенсивности в плоскости записи фурье-спеклограммы можно использовать следующее выражение [15,16]

$$I(\vec{\xi}) \sim |U(\vec{\xi})|^2 \sim |F_1 \mathcal{F}_0(\vec{r})P(\vec{r})|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} U_0(\vec{r})P(\vec{r}) \exp(i2\pi\vec{\xi} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right|^2, \quad (1)$$

где F_1 – символ фурье-преобразования, реализуемого в оптической системе; $U_0(\vec{r})$ – комплексная амплитуда поля в плоскости объекта, $P(\vec{r})$ – функция пропускания (или отражения) объекта; переменная $\vec{\zeta}$ имеет смысл пространственной частоты объектного поля.

Будем полагать, что реализуется линейный режим записи спеклограммы – цифровой образ пропорционален распределению интенсивности дифракционного поля $I(\vec{\zeta})$. Следовательно, на этапе численного фурье-преобразования цифровой спеклограммы вычисляется и визуализируется фурье-образ $I(\vec{u})$ распределения интенсивности $I(\vec{\zeta})$. Этот образ по своей сути представляет собой пространственный спектр мощности спеклограммы, или, используя другое представление, дифракционное гало спеклограммы, формируемое в дальней области дифракции. Для определения $I(\vec{u})$ можно воспользоваться выражением

$$I(\vec{u}) = \left| F_2 \{ H(\vec{\zeta}) I(\vec{\zeta}) \} \right|^2, \quad (2)$$

где F_2 – символ численного фурье-преобразования; \vec{u} имеет смысл пространственной координаты, поскольку $\vec{\zeta}$ – пространственная частота; $H(\vec{\zeta})$ – бинарная функция апертурного ограничения преобразуемой области спеклограммы. Функция $H(\vec{\zeta})$ на практике может определять апертурную функцию ПЗС-матрицы, используемой для записи спеклограммы или часть числовой матрицы, определяющей фрагмент $I(\vec{\zeta})$, подвергаемый фурье-преобразованию.

Комплексная амплитуда объектного поля $U_0(\vec{r})$ – случайная функция, поскольку рассматривается рассеивающий объект. Поэтому регистрируемое распределение интенсивности $I(\vec{\zeta})$ также является случайной функцией, которая, фактически, определяет спекл-картину в области регистрации. Функция $I(\vec{u})$ как результат преобразования $I(\vec{\zeta})$ также случайная; она определяет спекл-картину в области пространственного спектра спеклограммы (см. рис. 1).

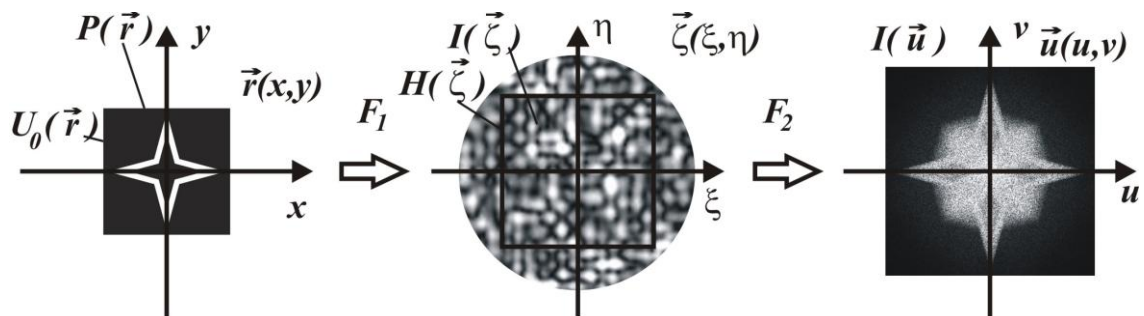


Рис. 1. Фурье-преобразования на этапе формирования и записи фурье-спеклограммы (а-б) и на этапе численной обработки цифровой спеклограммы (б-в): а – пространство предмета; б – область пространственных частот объектного поля; в – область пространственного спектра спеклограммы с дифракционным гало

Для сглаживания этой высокочастотной спекл-модуляции в распределении $I(\vec{u})$ и выделения детерминированной составляющей в этом распределении необходимо ввести усреднение по ансамблю реализаций комплексной амплитуды объектного поля $U_0(\vec{r})$. Используя эту операцию усреднения, для пространственного распределения среднего значения функции $\langle I(\vec{u}) \rangle$ можно записать следующее выражение с использованием (1) и (2)

$$\begin{aligned}
\langle I(\vec{u}) \rangle &= \iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \langle U_0(\vec{r}_1)U_0^*(\vec{r}_2)U_0^*(\vec{r}_3)U_0(\vec{r}_4) \rangle \times \\
&\times P(\vec{r}_1)P(\vec{r}_2)P(\vec{r}_3)P(\vec{r}_4)H(\vec{\zeta}_1)H(\vec{\zeta}_2) \times \\
&\times \exp \left[2\pi \mathbf{e}_1 - \vec{r}_2 \vec{\zeta}_1 \right] \exp \left[i2\pi \mathbf{e}_3 - \vec{r}_4 \vec{\zeta}_2 \right] \times \\
&\times \exp \left[2\pi \mathbf{e}_1 - \vec{\zeta}_2 \vec{u} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 d\vec{\zeta}_1 d\vec{\zeta}_2,
\end{aligned} \tag{3}$$

где угловыми скобками $\langle \dots \rangle$ обозначено статистическое усреднение.

В (3) статистическое усреднение отнесено только к произведению случайных функций $U_0(\vec{r}_j)$, поскольку остальные функции детерминированные. Для этого статистического момента четвертого порядка, полагая комплексную функцию $U_0(\vec{r})$ гауссовой случайной функцией [17], можем записать следующее выражение

$$\begin{aligned}
&\langle U_0^*(\vec{r}_2)U_0^*(\vec{r}_3)U_0(\vec{r}_1)U_0(\vec{r}_4) \rangle = \\
&= \langle U_0^*(\vec{r}_2)U_0(\vec{r}_1) \rangle \langle U_0^*(\vec{r}_3)U_0(\vec{r}_4) \rangle + \langle U_0^*(\vec{r}_2)U_0(\vec{r}_4) \rangle \langle U_0^*(\vec{r}_3)U_0(\vec{r}_1) \rangle = \\
&= I_0 \left(\frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2} \right) \delta \left(\mathbf{e}_1 - \vec{r}_2 \vec{\zeta}_1 \right) I_0 \left(\frac{\vec{r}_3 + \vec{r}_4}{2} \right) \delta \left(\mathbf{e}_3 - \vec{r}_4 \vec{\zeta}_2 \right) + \\
&+ I_0 \left(\frac{\vec{r}_2 + \vec{r}_4}{2} \right) \delta \left(\mathbf{e}_3 - \vec{r}_2 \vec{\zeta}_2 \right) I_0 \left(\frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_3}{2} \right) \delta \left(\mathbf{e}_1 - \vec{r}_3 \vec{\zeta}_1 \right)
\end{aligned} \tag{4}$$

где использовано предположение о δ -коррелированном объектном поле $U_0(\mathbf{e}_j)$, функция корреляции комплексной амплитуды которого может быть записана в виде [17] $\langle U_0(\vec{r}_j)U_0^*(\vec{r}_k) \rangle = I_0(\mathbf{e}_j + \vec{r}_k)/2 \delta(\mathbf{e}_j - \vec{r}_k)$, $I_0(\mathbf{e}_j + \vec{r}_k)/2 \delta(\mathbf{e}_j - \vec{r}_k)$ – распределение средней интенсивности поля в плоскости объекта.

Используя (4) и фильтрующее действие δ -функции, выражение (3) можно преобразовать к следующему виду

$$\begin{aligned}
\langle I(\vec{u}) \rangle &= \iint_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\vec{r}_1)P^2(\vec{r}_1)I_0(\vec{r}_4)P^2(\vec{r}_4)d\vec{r}_1 d\vec{r}_4 \\
&\times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} H(\vec{\zeta}_1)H(\vec{\zeta}_2) \exp \left[2\pi \mathbf{e}_1 - \vec{\zeta}_2 \vec{u} \right] d\vec{\zeta}_1 d\vec{\zeta}_2 + \\
&+ \iiint_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\vec{r}_1)P^2(\vec{r}_1)I_0(\vec{r}_4)P^2(\vec{r}_4)H(\vec{\zeta}_1)H(\vec{\zeta}_2) \times \\
&\times \exp \left[2\pi \mathbf{e}_1 - \vec{r}_4 \vec{\zeta}_1 - \vec{\zeta}_2 \vec{u} \right] \exp \left[2\pi \mathbf{e}_3 - \vec{\zeta}_2 \vec{u} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_4 d\vec{\zeta}_1 d\vec{\zeta}_2 = \\
&= \Phi \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} H \left(\vec{\zeta} + \frac{\Delta \vec{\zeta}}{2} \right) H \left(\vec{\zeta} - \frac{\Delta \vec{\zeta}}{2} \right) d\vec{\zeta} \times \exp \left[2\pi \Delta \vec{\zeta} \vec{u} \right] d\Delta \vec{\zeta} + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_0 \left(\vec{r} + \frac{\Delta \vec{r}}{2} \right) \times \\
&\times P^2 \left(\vec{r} + \frac{\Delta \vec{r}}{2} \right) I_0 \left(\vec{r} - \frac{\Delta \vec{r}}{2} \right) P^2 \left(\vec{r} - \frac{\Delta \vec{r}}{2} \right) d\vec{r} \times \\
&\times \int_{-\infty}^{\infty} H \left(\vec{\zeta} + \frac{\Delta \vec{\zeta}}{2} \right) H \left(\vec{\zeta} - \frac{\Delta \vec{\zeta}}{2} \right) d\vec{\zeta} \times \exp \left[2\pi (\Delta \vec{r} + \vec{u}) \Delta \vec{\zeta} \right] d\Delta \vec{r} d\Delta \vec{\zeta},
\end{aligned} \tag{5}$$

где использованы стандартные преобразования координат $\vec{r} = \mathbf{e}_1 + \vec{r}_4 \vec{\zeta}_1 / 2$, $\Delta \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_4$;

$\vec{\zeta} = \mathbf{e}_1 + \vec{\zeta}_2 \vec{u} / 2$, $\Delta \vec{\zeta} = \vec{\zeta}_1 - \vec{\zeta}_2$; $\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\vec{r})P^2(\vec{r}) d\vec{r}$ – определяет мощность оптического

поля, прошедшего через амплитудный транспарант или отраженного рассеивающим объектом.

Первое слагаемое в (5) представляет собой фурье-образ функции автокорреляции $H(\vec{\zeta})$ – апертурной функции в области цифровой спеклограммы. Эту функцию можно считать бинарной и прямоугольной в пространстве $\vec{\zeta}(\xi, \eta)$, принимающей значения 1 для области преобразования и 0 за ее пределами. Если протяженность этой функции существенно больше поперечных размеров спеклов в этой области, то ее фурье-образ в области $\vec{u}(u, v)$ имеет, соответственно, малую протяженность – он сосредоточен в начале координат $\vec{u}(u, v)$ и определяет центральное дифракционное пятно, присутствующее на всех изображениях, приведенных на рис. 5. Следовательно, первое слагаемое в (5) фактически не влияет на пространственное распределение интенсивности в области $\vec{u}(u, v)$. Это распределение, представляющее интерес в данном рассмотрении, в основном определяется вторым слагаемым в (5). Таким образом, во втором слагаемом в (5) для внутреннего интеграла - фурье-образа функции автокорреляции апертуры спеклограммы $H(\vec{\zeta})$, можно использовать приближение δ -функции

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int H\left(\vec{\zeta} + \frac{\Delta\vec{\zeta}}{2}\right) H\left(\vec{\zeta} - \frac{\Delta\vec{\zeta}}{2}\right) d\vec{\zeta} \exp \left[2\pi(\Delta\vec{r} + \vec{u})\Delta\vec{\zeta} \right] \sim \delta(\Delta\vec{r} + \vec{u}). \quad (6)$$

Используя фильтрующее действие δ -функции, для второго слагаемого в (5) получаем выражение

$$\langle I(\vec{u}) \rangle \sim \Phi^2 \delta(\vec{u}) + \int_{-\infty}^{\infty} I_0\left(\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}\right) P^2\left(\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}\right) I_0\left(\vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}\right) P^2\left(\vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}\right) d\vec{r}, \quad (7)$$

которое определяет распределение интенсивности поля в дифракционном гало – в пространственном спектре фурье-спеклограммы. Это распределение имеет вид функции автокорреляции распределения средней интенсивности поля в плоскости объекта с учетом его макроформы – формы, используемой апертурной диафрагмы или формы отражающего объекта.

В работе выполнено компьютерное моделирование метода процессов записи спеклограмм в Фурье-плоскости и формирования дифракционного гало. Использовались предположения о δ -коррелированном объектном поле с гауссовой статистикой его комплексной амплитуды и апертурные ограничения поверхности объекта произвольной формы.

На рис. 2 представлены примеры пространственных распределений интенсивности поля – дифракционные гало, полученные с помощью численного моделирования. Нетрудно видеть определенное соответствие форм дифракционных картин (пространственных спектров) автокорреляционным распределениям средней интенсивности поля в плоскости объекта, согласно формуле (7).

Метод двухэкспозиционной спекл-фотографии [4,6,7], предназначенный для измерения микронных смещений и деформаций объектов с рассеивающей поверхностью, основан на определении величины смещения спеклов или в плоскости изображения поверхности объекта, или в дифракционном поле. В аналоговом варианте этого метода на фотопластинку или на какую-либо другую высокоразрешающую фоточувствительную среду записываются последовательно спекл-модулированные картины в исходном и смещенном состояниях рассеивающего объекта. Интерференционные полосы, отражающие смещение спеклов, наблюдают или в поле дифракции лазерного пучка на спеклограмме, или в плоскости изображения спеклограммы в оптической системе пространственной фильтрации [6,10].

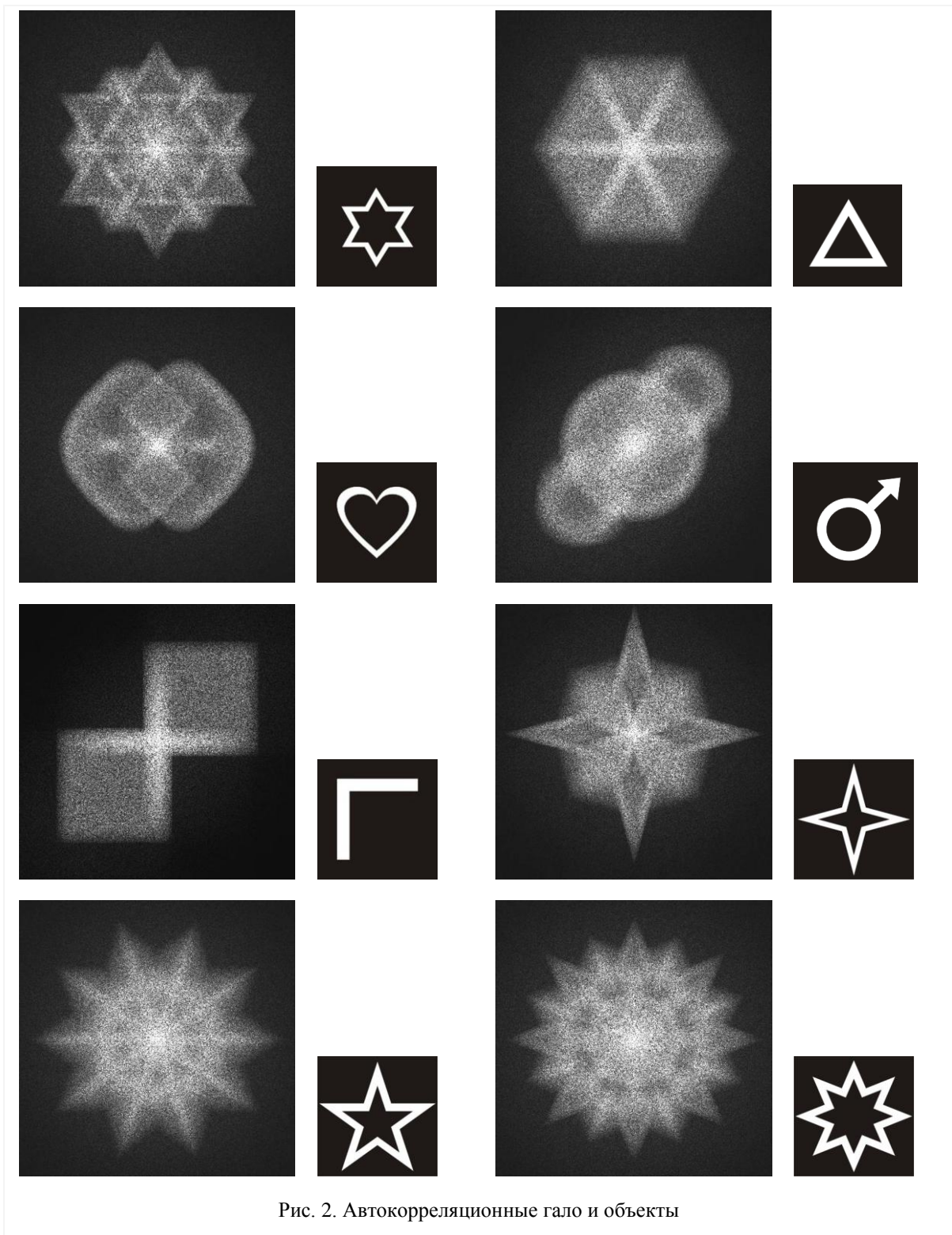


Рис. 2. Автокорреляционные гало и объекты

Методы двухэкспозиционной спекл-фотографии могут быть эффективно реализованы с использованием средств цифровой записи спекл-модулированных картин и соответствующих процедур численной обработки полученных цифровых изображений. В рамках этого подхода записываются цифровые кадры или сфокусированного изображения объекта, или его дифракционного поля, в исходном, а затем в смещенном состояниях. Численная обработка полученных цифровых спекл-модулированных изображений соответствует аналоговым процедурам обработки двухэкспозиционных спеклограмм. Такие численные процедуры применимы для цифровой записи спеклограмм как в плоскости сфокусированного изображения объекта [5], так и в расфокусированной зоне, и

в области дифракции дальнего поля, когда реализуется запись фурье-спеклограммы [13,14].

Для практической реализации метода цифровой спекл-фотографии необходима запись спеклограмм объекта в исходном и смещенном его состояниях. Численная обработка полученных кадров изображений заключается в фурье-преобразовании алгебраической суммы или разности цифровых спеклограмм и формировании графического файла, отображающего пространственный спектр (дифракционное гало) суммарной или разностной спеклограммы. Преобразования полных кадров спеклограмм выполняются только при однородном смещении спекл-структуры объектного поля, а именно, при наклоне объекта на малый угол α вокруг оси, лежащей в его плоскости. В этом случае спекл-структура объектного поля испытывает однородное поперечное смещение [10]

$$\Delta x_s \approx \alpha \left(1 + \cos \gamma \right) z_0, \quad (8)$$

где z_0 – расстояние от плоскости предмета до плоскости наблюдения; γ – угол падения волны на рассеивающий объект.

Угол однородного поперечного смещения спекл-структуры объектного поля можно выразить в следующем виде [14]

$$\alpha = \frac{N \Delta l_p}{M \Lambda_p \left(1 + \cos \gamma \right) z_0}. \quad (9)$$

где Δl_p – межпиксельное расстояние на ПЗС-матрице; M – коэффициент поперечного увеличения оптической системы ПЗС-камеры; N – размер матрицы; Λ_p – период полос модуляции дифракционного гало.

Интерферограммы, представленные на рис. 4 были получены путем моделирования спекл-структуры и дальнейшего фурье-преобразования двух сложных и сдвинутых друг относительно друга на определенной число пикселей матриц со спекл-структурой. На рис. 3 внизу цифрами обозначено число пикселей, на которое смещалась спекл-структура в процессе моделирования. Оно равно количеству интерференционных полос, укладываемых на матрице с дифракционным гало.

В эксперименте использовалась двухэкспозиционная запись цифровых фурье-спеклограмм и фурье-голограмм по схеме, представленной на рис. 4. Для сравнения измерительных возможностей методов цифровой спекл-фотографии и цифровой голографической интерферометрии с записью в фурье-плоскости в схеме предусмотрена возможность формирования опорного пучка с помощью сферического зеркала, так чтобы точечный опорный источник S_R находился примерно в одной плоскости с поверхностью объекта.

При использовании фотокамер с несъемным объективом, этот объектив можно применять в качестве фурье-преобразующей оптической системы [16]. Однако, в силу малого, как правило, фокусного расстояния фотографических объективов, регистрируемый объект должен иметь достаточно малые размеры для формирования на ПЗС-матрице разрешаемых спеклов. Например, для объектива с $f \approx 100$ мм, размер объекта d_0 должен быть $d_0 < \lambda f / \varepsilon_{\perp} \approx 4$ мм при использовании ПЗС-матрицы с 8 мкм размерами пикселей. Для регистрации Фурье-спеклограмм с несъемным объективом возможно использование специальных оптических схем с дополнительным рассеивающим экраном или с линзой [9].

Фотокамера сфокусирована на плоскость апертуры линзы, которая в этом случае оптически сопряжена с плоскостью ПЗС-матрицы фотокамеры. Линза собирает рассеянное лазерное излучение и перенаправляет его в объектив (изображение источника спекл-поля формируется в плоскости апертуры диафрагмы объектива). В плоскости ПЗС-матрицы фотокамеры формируется изображение апертуры коллективной линзы КЛ,

заполненной дифракционным объектным спекл-модулированным полем (и опорным пучком в варианте записи фурье-голограммы). Поперечные размеры объекта D , расстояние z_0 между объектом и линзой KL, угол падения опорного пучка θ должны быть таковыми, чтобы ПЗС-матрица разрешала спеклы объектного поля и несущие интерференционные полосы в случае регистрации голограммной структуры. Поперечные размеры спеклов в плоскости наблюдения можно оценить по формуле [10]

$$\varepsilon_{\perp} \approx \lambda z_0 / D, \quad (10)$$

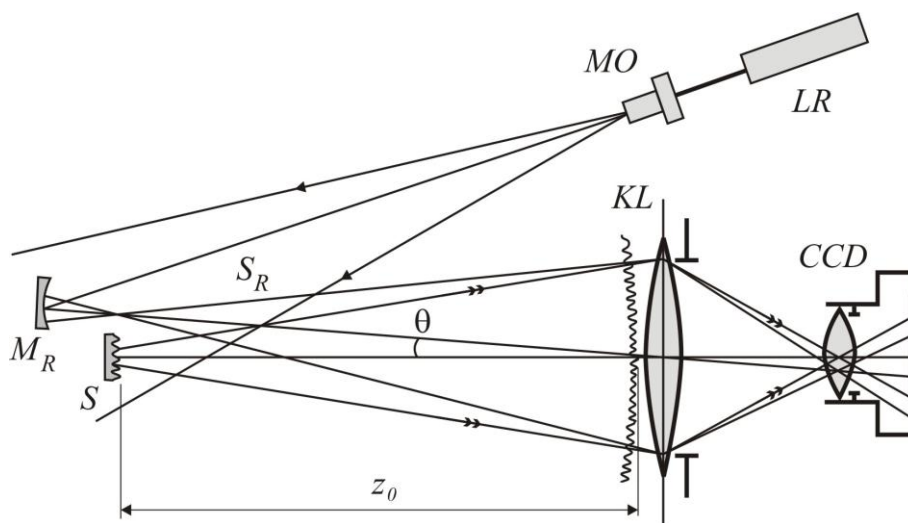
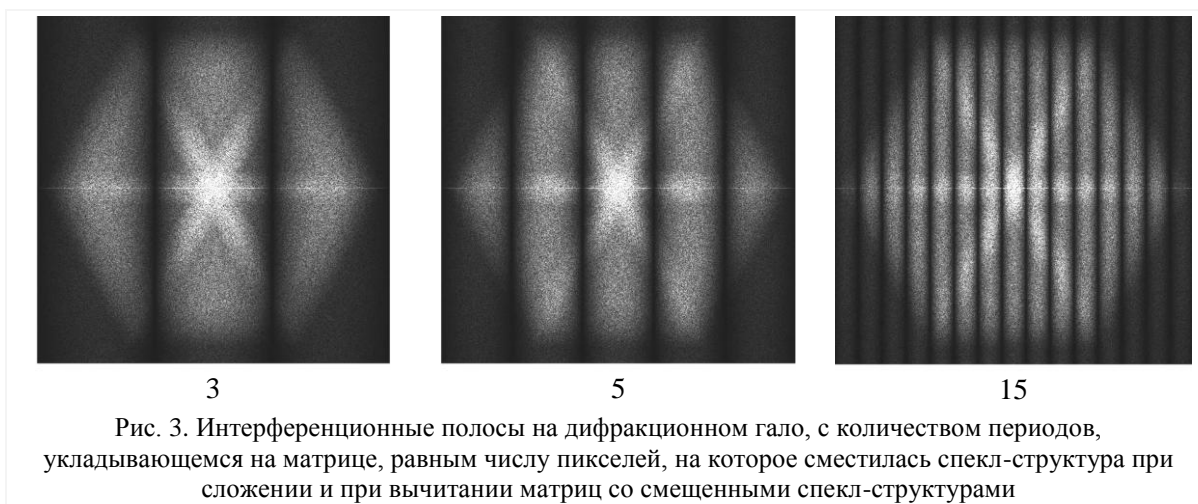


Рис. 4. Оптическая схема записи двухэкспозиционных фурье-спеклограмм и фурье-голограмм с использованием цифровой фотокамеры с несъемным штатным объективом: LR – лазер; MO – микрообъектив; S – объект; M_R – опорное сферическое зеркало, S_R – опорный источник, KL – коллективная линза; CCD – цифровая фотокамера с несъемным штатным объективом

Для определения расстояния z_0 мы не придерживались излишне строго для эксперимента критерия дальнего поля [15,16],

$$z_0 > D^2/4\lambda, \quad (11).$$

Экспериментальная запись и реконструкция с помощью фурье-преобразования цифровых фурье-спеклограмм реализовывалась в наших экспериментах на существенно меньших расстояниях z_0 от поверхности объекта заданного размера D . Например, для

$D = 10$ мм согласно (11) должно быть $z_0 > 40$ м. В наших экспериментах вполне удовлетворительные результаты получались для $z_0 \approx 1$ м.

На рис. 5 приведены изображения пространственных спектров экспериментальных двухэкспозиционных цифровых фурье-спеклограмм наклона объекта (поворота вокруг вертикальной оси) на малый угол α . Период полос модуляции дифракционного гало обратно пропорционален углу наклона α .

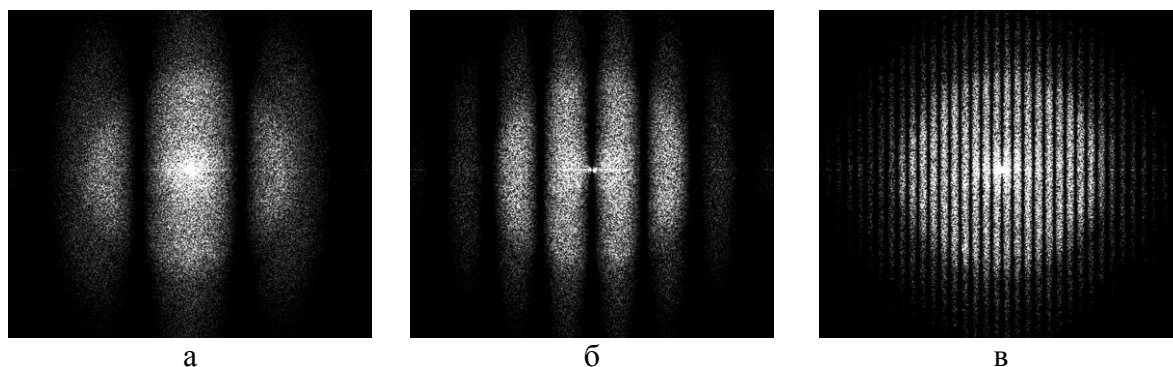


Рис. 5. Дифракционные гало – пространственные спектры двухэкспозиционных фурье-спеклограмм наклона объекта на малый угол α : а – $\alpha \approx 10''$; б – $\alpha \approx 16''$; в – $\alpha \approx 1' 10''$ получено для $M \approx 0.8$; $z_0 \approx 1$ м

Запись спекл-структуры дифракционного поля рассеивающего объекта содержит лишь частичную информацию о распределении освещенности на поверхности объекта – иными словами об изображении объекта. Для восстановления полной информации об объектном поле и соответственно для восстановления изображения объектов необходима запись фазового пространственного распределения в дифракционном поле, что реализуется в голографии с помощью когерентного опорного пучка света. Дифракция лазерного пучка на аналоговой спеклограмме позволяет наблюдать в дифракционном гало распределение средней интенсивности поля, пропорциональное автокорреляционной функции распределения средней интенсивности в угловом спектре записываемого на спеклограмме объектного поля. При записи цифровой спеклограммы аналогичное распределение наблюдается при численном фурье-преобразовании спеклограммы.

Цифровая запись и численная обработка спекл-модулированных дифракционных полей (без использования и с использованием опорного пучка света) позволяют реализовать методы оптических фазовых интерференционных измерений, подобные аналоговым методам спекл-фотографии и голографической интерферометрии. Использование цифровой записи спекл-картин существенно расширяет функциональные и прикладные возможности этих методов, повышает их производительность и информативность, позволяет использовать многоэтапный процесс записи при смещении объекта в широком диапазоне величин.

На основании новых подходов, изложенных в работе, возможно создание новых методов измерения микросмещений рассеивающих объектов, обладающих новыми функциональными и метрологическими возможностями.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. В.В. Лычагова, к.ф.-м.н. Д.В. Лякина за помощь в экспериментальных исследованиях. Работа выполнена при поддержке грантов программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» № 2.1.1/4973, 2.2.1.1/2950.

Список литературы

1. Schnars U., Jueptner W. Digital holography. Springer Verlag, 2004. 164 p

2. Baltiysky S., Gurov I., De Nicola S., Ferraro P., Finizio A., Coppola G. // The Imaging Science Journal. 2006. V.54. N.2. P.103-110.
3. Разумовский И.А. Интерференционно-оптические методы механики деформируемого твердого тела. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 240 с.
4. Dainty J.C. Laser speckle and related phenomena. Berlin: Springer-Verlag, 1975. 286 p.
5. Клименко И.С. Голография сфокусированных изображений и спекл-интерферометрия. М.: Наука, 1985. 224с.
6. Джоунс Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 328 с.
7. Вест Ч. Голографическая интерферометрия: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 504 с.
8. Островский Ю.И., Щепинов В.П., Яковлев В.В. Голографические интерференционные методы измерения деформаций. М.: Наука, 1988. 248 с.
9. Горбатенко Б.Б., Максимова Л.А., Рябухо В.П. // Опт. и спектр. 2009. Т.106. №2. С.321-328.
10. Франсон М. Оптика спеклов: Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 171 с.
11. Meunart R. // Appl. Opt. 1984. V. 23. P.2235-2236.
12. Cheng C., Liu W., Gui W. // Appl. Opt. 1999. V.38. P.6687-6691.
13. Горбатенко Б.Б., Гребенюк А.А., Максимова Л.А., Рябухо В.П. // Компьютерная оптика. 2009. Т.33, №1. С.43-51.
14. Горбатенко Б.Б., Гребенюк А.А., Максимова Л.А., Перепелицына О.А., Рябухо В.П. // Компьютерная оптика. 2010. В. 34. №1. С.69-81.
15. Борн М., Вольф Э. Основы оптики: Пер. с англ. М.: Наука, 1973. 720 с.
16. Гудмен Дж. Введение в фурье-оптику: Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 364 с.
17. Гудмен Дж. Статистическая оптика: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 528с.

Цифровая спекл-фотография для определения неоднородных микросмещений

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

В работе представлены результаты практической реализации метода цифровой спекл-интерферометрии для определения угла поворота рассеивающего объекта в собственной плоскости на основе цифровой записи и компьютерной обработки спекл-модулированной дифракционной картины рассеянного объектного поля по периоду интерференционных полос на цифровом изображении локальной области дифракционного гало.

Спекл-структура несет информацию о поверхности объекта, в частности о ее форме и пространственном положении. Это свойство используют для изучения малых смещений поверхности объекта. Смещение или деформация поверхности приводит к соответствующему пространственному перемещению объективной и субъективной спекл-структур, измерение которого позволит определить смещение самой поверхности. Для этого используется двухэкспозиционная запись спекл-структуры [1,2]. Первая экспозиция соответствует начальному, неизмененному, недеформированному состоянию поверхности, вторая экспозиция соответствует измененному состоянию объекта. Затем наблюдают картину интерференционных полос в поле дифракции лазерного пучка на записанных спекл-структурах.

Высокоразрешающие цифровые средства записи оптических изображений позволяют реализовать в численной форме голографические процессы и методы интерференционных измерений [3-5]. В случае цифровой записи спекл-структур записываются два кадра, на первом – спекл-структуру, формирующуюся при исходном состоянии объекта, на втором – спекл-структуру, формирующуюся при смещенном состоянии объекта. Затем с помощью численных методов два изображения складываются и подвергаются Фурье-преобразованию. На полученном изображении формируется образ дифракционного гало с интерференционными полосами, характеризующими величину и характер смещения объекта.

При неоднородном смещении спеклов, например, в случае поворота объекта в собственной плоскости или в случае изгибных деформаций объекта, необходимо в цифровых спеклограммах выделять идентично расположенные малые фрагменты, в

пределах которых взаимное смещение спеклов можно рассматривать квазиоднородным [6].

На рис.1 представлена спекл-структура, которая подверглась неоднородному смещению – повороту на угол β в собственной плоскости относительно точки, расположенной в центре спекл-структуры. Размер матрицы со спекл-структурой 2809×2809 пикселей. Формирование спекл-структуры и поворот был реализован с помощью численных методов. На рисунке выделенными, увеличенными фрагментами показаны фурье-интерферограммы от фрагментов спеклограмм с квазиоднородным смещением, расположенных на разном расстоянии от центра поворота. В нашем случае расположение центра поворота задано в процессе моделирования. Зная расстояние от центра поворота до центра фрагмента квазиоднородного смещения спекл-структуры R и величину квазиоднородного смещения спекл-структуры Δl , которое определяется по периоду полос на фурье-интерферограмме, можно легко определить угол поворота спекл-структуры, и, следовательно, объекта.

$$\beta = \frac{\Delta l}{R}. \quad (1)$$

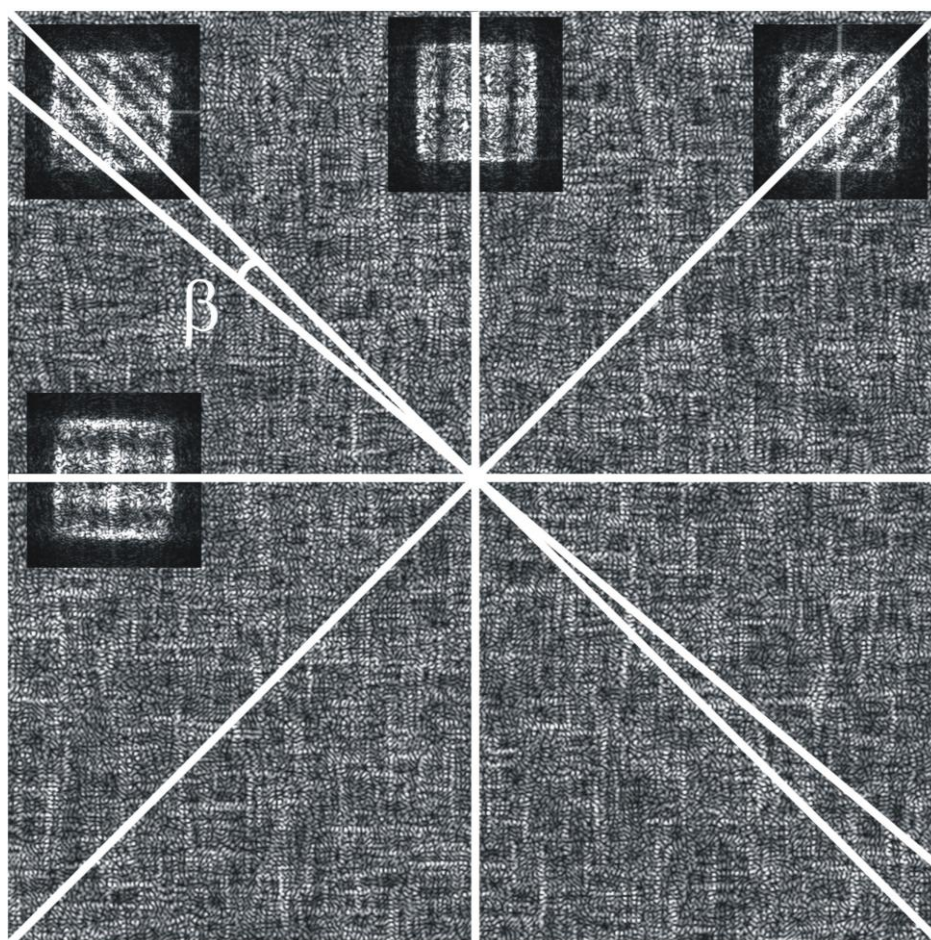


Рис. 1. Фурье-интерферограммы от фрагментов спеклограммы с квазиоднородным смещением, угол поворота спекл-структуры в собственной плоскости $\beta = 1^\circ$

На практике, в ходе выполнения эксперимента, расстояние r неизвестно, но его можно определить из анализа нескольких интерферограмм, соответствующих различным участкам спекл-структуры с квазиоднородным смещением. Интерференционные полосы направлены к центру поворота. Пересечение линий параллельных интерференционным

полосам на интерферограмме и проходящих через центры фрагментов спекл-структур лежит в центре поворота общей спекл-структуры (рис.1).

Для получения измерительной информации, т.е. для измерения величины периода, необходимо выделить фрагмент спекл-структуры с квазиоднородным смещением оптимального размера. Если фрагмент будет слишком маленький, размеры неоднородностей в дифракционном гало будут соизмеримы с размером периода интерференционных полос, в этом случае измерительная информация теряется. Если фрагмент выделить слишком большой, смещение спеклов в нем уже нельзя считать однородным. Такие условия усложняют программную обработку и влияют на точность получаемой измерительной информации.

В нашей работе мы заметили интересную особенность процесса цифровой регистрации спекл-структуры. При определенных параметрах оптической схемы ПЗС-матрица может реализовывать пространственную фильтрацию. Другими словами целая ПЗС-матрица является фрагментом, в пределах которого взаимное смещение спеклов можно считать однородным.

На рис. 2 представлена такая схема регистрации спекл-структуры для измерения величины угла поворота рассеивающего объекта в собственной плоскости. Лазерный луч, проходя через микрообъектив 2, расширяется и, отражаясь от зеркала 3, падает на рассеиватель. В плоскости линзы 6 формируется наблюдаемая спекл-структура. На ПЗС-матрице формируется изображение плоскости линзы, покрытое спекл-структурой. Данный фрагмент спекл-структуры в плоскости линзы, и, следовательно, на ПЗС-матрице испытывает квазиоднородное смещение при повороте объекта.

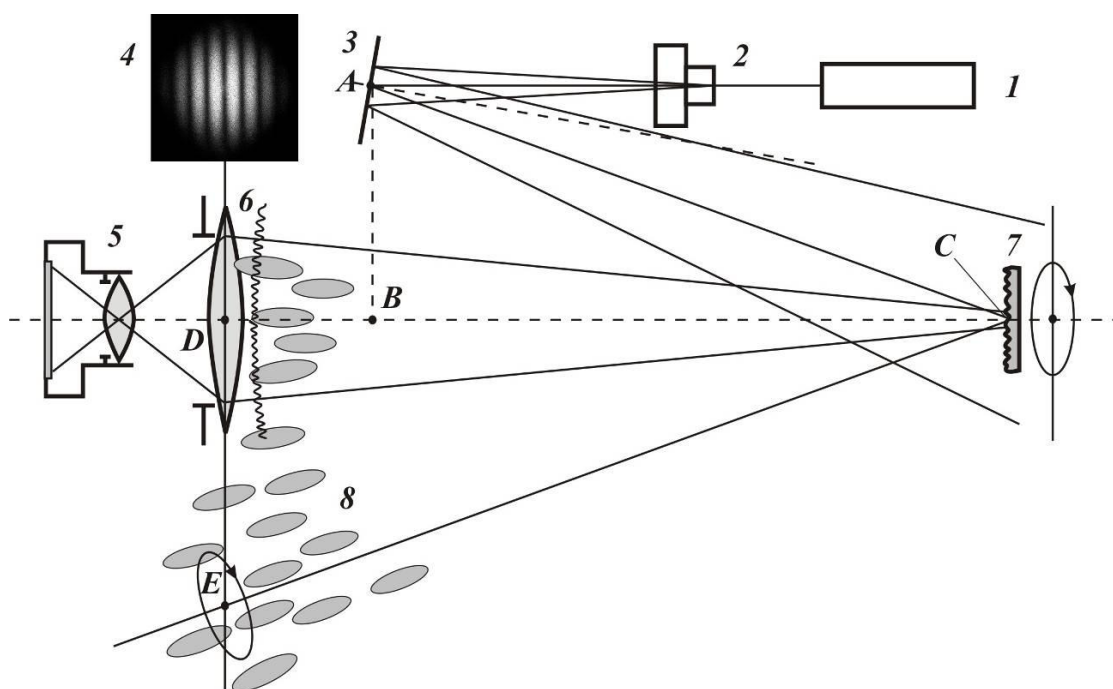


Рис. 2. Схема регистрации спекл-структуры для измерения величины угла поворота рассеивающего объекта в собственной плоскости: 1 – лазер; 2 – микрообъектив; 3 – зеркало; 4 – фурье-интерферограмма от фрагментов спеклограммы; 5 – цифровая фотокамера с несъемным штатным объективом; 6 – коллективная линза; 7 – объект; 8 – продольный разрез спекл-структуры

Размеры фрагмента спекл-структуры, регистрируемой на матрице фотоаппарата много меньше, чем расстояние до центра поворота спекл-структуры (точка E, рис. 2), поворот которой происходит вследствие поворота объекта 7. Смещение данного фрагмента спекл-структуры можно считать квазиоднородным, что и наблюдается на фурье-интерферограмме 4 на рис. 2. Интерференционные линии ориентированы в

направлении центра поворота спекл-структуры, поскольку они перпендикулярны направлению смещения, а смещение фрагмента спекл-структуры происходит по дуге окружности вокруг центра поворота с радиусом равным расстоянию между центром поворота спекл-структуры и центром фрагмента спеклограммы.

Угол поворота спекл-структуры, и, следовательно, объекта можно определить по формуле (1). Из подобия треугольников можно найти значение R . В нашем случае $R = 49,5 \text{ см}$. Квазиоднородное смещение спекл-структуры Δl можно определить из фурье-интерферограмм, представленных на рис. 3(б-е), для разных углов поворота объекта (рис.3а). Размер этих фрагментов спеклограмм равен размеру коллективной линзы, много меньше расстояния до центра поворота, поэтому смещение можно считать квазиоднородным, что и наблюдается на рисунке. Достаточно контрастные интерференционные полосы, наблюдаемые на рисунке, образованы квазиоднородным смещением спекл-структуры. Диаметр, используемой нами коллективной линзы, равен 23 мм . Изображение линзы формируется на матрице фотоаппарата размером $23,6 \times 15,8 \text{ мм}$ с соответствующим коэффициентом $M = 0,76$ поперечного увеличения оптической системы ПЗС-камеры. Интерференционные полосы на фурье-интерферограммах расположены горизонтально, поскольку точки центра поворота спекл-структуры и центра фрагмента спеклограммы лежат в одной горизонтальной плоскости (рис. 1).

Период полос модуляции дифракционного гало обратно пропорционален углу поворота β . В соответствие со свойствами численного фурье-преобразования период полос Λ , определяемый в количестве элементов цифрового изображения, связан с величиной взаимного смещения спеклов на спеклограмме Δn_p в пикселях. Количество периодов интерференционных полос, укладывающихся на матрице с дифракционным гало, равно количеству пикселей, на которое сместилась спекл-структура [6]. Количество элементов изображения (пикселей) на которое сместилась спекл-структура можно выразить соотношением

$$N/\Lambda = \Delta n_p, \quad (2)$$

где N - размер матрицы. В линейном выражении величина смещения спеклов $\Delta l'$ в плоскости ПЗС-матрицы определяется произведением

$$\Delta l' = \Delta n_p \Delta l_p, \quad (3)$$

где Δl_p - межпиксельное расстояние на ПЗС-матрице. Величина $\Delta l'$ связана с величиной смещения спеклов Δl в плоскости коллективной линзы, используемой при цифровой записи спеклограмм (рис.2), соотношением

$$\Delta l' = M \Delta l, \quad (4)$$

Подставляя выражения (2) и (3) в (4) можно определить квазиоднородное смещение спекл-структуры в плоскости коллективной линзы

$$\Delta l = \frac{\Delta l'}{M} = \frac{1}{M} \times \frac{N}{\Lambda} \times \Delta l_p, \quad (5)$$

где Λ – период полос на фурье-интерферограмме квазиоднородного смещения спекл-структуры. Используемый в работе размер матрицы 2896×1944 пикселей, $23,6 \times 15,8 \text{ мм}$, в этом случае межпиксельное расстояние $\Delta l_p \approx 8,15 \text{ мкм}$.

Использование цифровой записи спекл-картин существенно расширяет функциональные и прикладные возможности интерференционных методов измерения, повышает их производительность и информативность, позволяет использовать многоэтапный процесс записи при смещении объекта в широком диапазоне величин, позволяет уменьшить трудоемкость обработки спекл-картин и получения измерительной информации в случае сложных, неоднородных деформаций и смещений объекта.

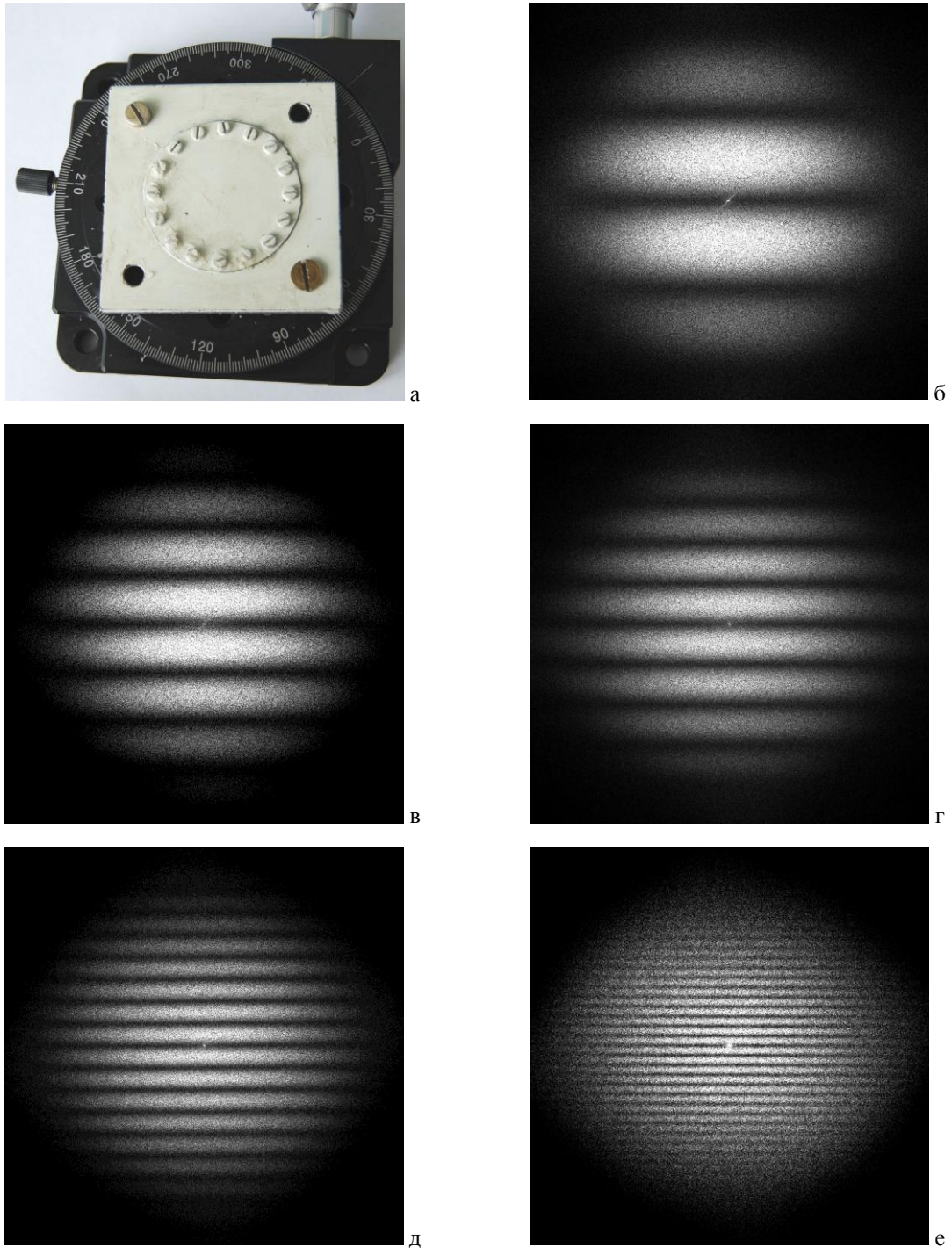


Рис. 3. Фурье-интерферограммы квазиоднородного смещения спекл-структуры для определения угла поворота α объекта (а) в собственной плоскости: б) – $\alpha = 27''$; в) – $\alpha = 46''$; г) – $\alpha = 57''$; д) – $\alpha = 1'40''$; е) – $\alpha = 4'09''$

Результаты исследований позволяют глубже понять информационные свойства дифракционных когерентных оптических полей. На их основе возможна разработка и реализация новых технологий и подходов для создания новых методов и устройств оптической обработки информации, новых методов измерения микросмещений рассеивающих объектов, обладающих новыми функциональными и метрологическими возможностями. Открываются возможности реализации новых цифровых интерференционных методов измерения с высокой производительностью и широкими границами областей применимости.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. В.В. Лычагова, к.ф.-м.н. Д.В. Лякина за помощь в экспериментальных исследованиях. Работа выполнена при поддержке грантов программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» № 2.1.1/4973, 2.2.1.1/2950.

Список литературы

1. Джоунс Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 328 с
2. Франсон М. Оптика спеклов. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 171с
3. Schnars U., Jueptner W. Digital holography. Springer Verlag, 2004. 164 p
4. Baltiysky S., Gurov I., De Nicola S., Ferraro P., Finizio A., Coppola G. // The Imaging Science Journal, 2006. V.54. N.2. P.103
5. Разумовский И.А. Интерференционно-оптические методы механики деформируемого твердого тела. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 240 с
6. Горбатенко Б.Б., Гребенюк А.А., Максимова Л.А., Перепелицына О.А., Рябухо В.П.// Компьютерная оптика. 2010. В. 34. №.1. С.69-81

Динамика распространения электромагнитных волн в двумерной брэгговской решетке

А.В. Садовников, А.Г. Рожнев

В работе рассмотрены процессы распространения электромагнитных волн в двумерной брэгговской решетке, составленной из слоев диэлектрика с нелинейностью керровского типа. Показана возможность распространения сигнала при увеличении его амплитуды на частотах, лежащих в полосе непропускания такой структуры. Продемонстрировано явление солитонного туннелирования для рассматриваемой системы.

Нелинейные периодические диэлектрические системы находят широкое применение сегодня в таких оптических устройствах, как перестраиваемые и фиксированные узкополосные фильтры, компенсаторы дисперсии, частотно-селективные ответвители и устройства вывода света из волокна, усилители на базе оптических волокон, интегрально-оптические (планарные) мультиплексоры и демультиплексоры в магистральных волоконно-оптических линиях связи, волоконно-оптические сенсоры и зонды, применяемые в различных устройствах и средах, системы чисто оптической связи и обработки сигналов [1-3].

Задача численного моделирования распространения электромагнитного излучения в периодических структурах с зависимостью диэлектрической проницаемости от величины интенсивности поля является весьма актуальной, поскольку аналитического решения уравнений, описывающих динамику волн в нелинейных брэгговских решетках в случае сильной нелинейности без существенных упрощающих предположений, получить не удастся.

Процессы распространения электромагнитного излучения в периодических электродинамических структурах рассматриваемого типа хорошо изучены для сигналов, частота которых лежит вдали от границы полосы непропускания [4]. Целью настоящей работы являлось изучение влияния нелинейности на процесс волновой динамики в двумерной нелинейной брэгговской решетке в случае, когда частота входного сигнала расположена вблизи границы полосы непропускания системы, так как в этом случае возможно появление новых, ранее не изученных эффектов. Особый интерес представляет анализ данной задачи путем численного решения системы уравнений Максвелла, поскольку лишь в этом случае удастся проследить в полной мере динамику распространения электромагнитного поля в изучаемой структуре.

Хорошо известно, что в периодических диэлектрических структурах есть полосы пропускания и непропускания. В то же время, известно, что нелинейность в таких

системах может приводить к сдвигу критических частот, в результате чего возможно нелинейное туннелирование, т.е. распространение сигнала в виде солитоноподобного импульса [5]. Однако, как было показано в [6] путем аналитического и численного анализа нелинейного уравнения Шрёдингера, при этом развивается модуляционная неустойчивость, которая приводит к тому, что туннелирующая волна разбивается на последовательность щелевых солитонов [7]. Данные эффекты обуславливают большой интерес для изучения аналогичных явлений в брэгговских структурах, широко используемых в оптике.

В данной работе исследуется изображенная на рис. 1 плоская двумерная система, представляющая собой брэгговскую решетку, которая состоит из слоев диэлектрика толщиной $2a = 1$ мкм, период структуры $d = 1$ мкм, толщина одного слоя 0.5 мкм, число слоев 100. Материалы слоев имеют диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{I,II} = n_{I,II}^2$ и нелинейность Керровского типа [8] – показатели преломления слоев зависят от интенсивности поля по закону $n_{I,II} = n_{01,02} + n_2 |E|^2$, где $n_{01} = 1.45$, $n_{02} = 2.0$ – линейные части показателей преломления слоев, $n_2 = 3 \cdot 10^{-8}$ мкм²/Вт – нелинейная добавка к показателю преломления кварцевого стекла.

Численное моделирование данной системы осуществляется методом конечных разностей во временной области (FDTD) [9] с помощью программного пакета MEEP [10], разработанного в Массачусетском технологическом институте (MIT). Метод конечных разностей во временной области относится к общему классу сеточных методов решения дифференциальных уравнений и основан на прямом численном решении уравнений Максвелла с использованием центрально-разностной аппроксимации по времени и пространственным координатам. Величина шага дискретизации по пространству должна быть достаточно малой по сравнению с наименьшей длиной волны распространяющегося в системе электромагнитного излучения. При этом необходимо учитывать точность отображения на прямоугольную вычислительную сетку исследуемых объектов, для чего применяется метод подсеточного сглаживания (от англ. subpixel averaging), позволяющий существенно уменьшить величину численной ошибки, связанную с неточным отображением объектов на сетку [11].

В методе FDTD задается счетная область, внутри которой выполняется численное моделирование. После задания расчетной области и материалов в ячейках сетки, необходимо задать источники излучения. В ходе решения поставленной в данной части работы задачи в качестве источников использовались сигнал постоянной частоты и амплитуды и импульсный сигнал с гауссовым распределением по времени. В каждой точке счетной области задается функция диэлектрической проницаемости (материал среды) и вычисляются вектора электрического \vec{E} и магнитного \vec{H} полей (рис.2). В рамках решения рассматриваемой задачи необходимо так же учитывать кубичную нелинейность среды, то есть зависимость показателя преломления вещества от квадрата напряженности электрического поля $n(x, z, |\vec{E}|^2) = \sqrt{\varepsilon(x, z, |\vec{E}|^2)}$. В методе FDTD вектора \vec{E} и \vec{H} непосредственно определяются в процессе моделирования, итоговым результатом, как правило, является серия значений векторов полей в последовательные моменты времени в одной или нескольких точках расчетной области.

Поскольку рассматриваемая система является открытой, граничные условия в численном эксперименте устанавливаются в виде идеально согласованных (поглощающих) слоев, на рис. 1 они окружают расчетную область и обозначены штриховкой. Входной сигнал задается в области подводящего волновода (обозначение «ПВ» на рис. 1), в плоскости x_1 . Расчетная область выбиралась размером 206×14 мкм. Размер диэлектрической структуры 200×1 мкм. Шаг по координате $\Delta x = 0.1$ мкм, шаг по

времени $\Delta t = 8.13 \cdot 10^{-17}$ с, число Куранта [9] $S = 0.5$, что обеспечивает устойчивость численной схемы. Толщина поглощающих слоев $d_{PML} = 30 \cdot \Delta x$ мкм.

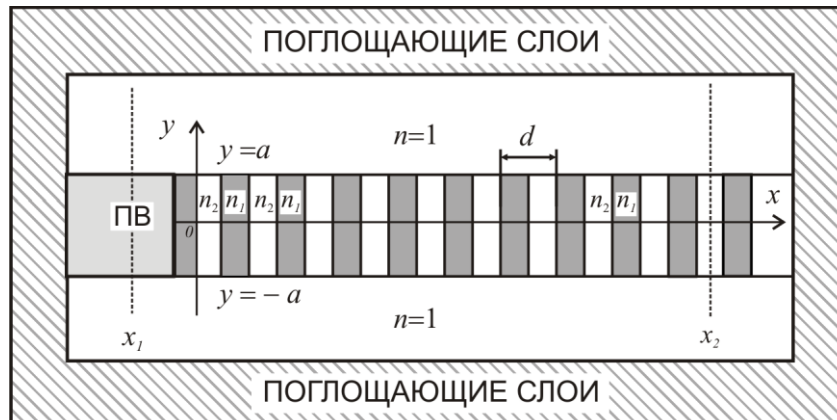


Рис. 1. Схема периодической нелинейной системы, образованной из чередующихся слоёв диэлектрика. Параметры структуры: период структуры $d = 1$ мкм, поперечный размер слоев $2a = 1$ мкм, линейная часть показателей преломления слоев $n_{01} = 1.45$, $n_{02} = 2.0$.

ПВ – подводящий волновод.

Дисперсионная характеристика для системы, состоящей из чередующихся диэлектрических слоев с показателями преломления n_1 и n_2 , и неограниченных в направлении, перпендикулярном направлению распространения электромагнитной волны, хорошо изучена (см., например, работу [12]). Она имеет вид чередующихся полос пропускания и непропускания и является периодической по волновому числу k . В нашем случае система ограничена в поперечном направлении, поэтому для оценки частот отсечек (границ полос непропускания на дисперсионной характеристике) использовался приближенный аналитический метод, аналогичный по сути методу эффективного показателя преломления (МЭПП), предложенному в свое время для расчета направляемых мод плоскостойких волноведущих структур интегральной оптики [13]. Применительно к данной задаче метод состоит в том, что периодическая диэлектрическая решетка конечной толщины с показателями преломления n_{01} и n_{02} заменяется на бесконечную в поперечном сечении слоистую структуру. Диэлектрические проницаемости каждого из слоев такой структуры считаются функциями, зависящими от частоты: $n_{1,2} = n_{eff1,2}(\omega)$, где $n_{eff1,2}(\omega)$ – эффективные показатели преломления соответствующей моды планарного диэлектрического волновода толщины $2a$ с показателями преломления $n_{01,02}$. Значение эффективного показателя преломления находится из решения дисперсионного уравнения для планарного волновода по формуле $n_{eff1,2} = \beta / k$, где β – продольное волновое число исследуемой моды, k – волновое число в свободном пространстве. В результате применения данной методики можно построить дисперсионную характеристику для волн, распространяющихся в исследуемой системе, изображенной на рис. 1.

На рис. 2, а сплошными линиями показана дисперсионная характеристика периодической структуры, неограниченной в направлении, перпендикулярном к направлению распространения волны; а штриховыми линиями показаны кривые, построенные с помощью МЭПП для первой ТЕ моды системы конечной толщины.

Таким образом, с помощью обобщения МЭПП удастся произвести оценку критических частот и аналитически исследовать дисперсионную характеристику рассматриваемой брэгговской решетки.

Перейдем к результатам численного моделирования методом FDTD. Прежде всего, было изучено распространения волнового пакета в виде гауссова импульса с центральной

частотой $f_c = 6.3102 \cdot 10^{14}$ Гц и шириной $\Delta f = 2.072 \cdot 10^{14}$ Гц. Данные параметры были выбраны таким образом, что в частотной области ширина волнового пакета полностью перекрывала первую полосу непропускания (см. рис. 2, а) брэгговской решетки для волн с малой амплитудой, когда нелинейные эффекты еще не сказываются. Результат этого расчета представлен на рис. 2, б, на котором изображена зависимость коэффициента прохождения T от частоты импульса через рассматриваемую систему в линейном случае. Отчетливо выражена первая зона непропускания периодической структуры. Значения критических частот $f_{кр1}$ и $f_{кр2}$ – частотных границ первой зоны непропускания – сравнивались со значениями, полученными при использовании МЭПП (см. рис. 2, а). Это сравнение показывает хорошее совпадение критических частот $f_{кр1}$ и $f_{кр2}$, рассчитанных с помощью FDTD метода и модифицированным МЭПП.

Таким образом, модификация МЭПП обеспечивает требуемую точность расчета зонной структуры брэгговской решетки при очевидной простоте его использования.

Далее были изучены эффекты влияния нелинейности структуры на волновую динамику вблизи зон непрозрачности. Для этого в плоскости x_1 (см. рис. 1) задавался входной сигнал постоянной частоты и амплитуды. Частота входного сигнала $f_{cw} = 6.78115 \cdot 10^{14}$ Гц выбиралась в полосе непропускания линейной периодической системы вблизи высокочастотной границы полосы (см. рис. 2, б). Была проведена серия расчетов процесса распространения такого сигнала в зависимости от его амплитуды. Результаты этого моделирования показаны на рис. 3 и рис. 4. Здесь изображено распределение компоненты напряженности электромагнитного поля E_z вдоль системы на ее оси (в плоскости $y = 0$) при различных значениях амплитуды входного сигнала. В случае, когда амплитуда мала ($A = 1$, рис. 3, а), наблюдается затухание сигнала вдоль системы, как это должно происходить в линейном случае. Однако при увеличении амплитуды наблюдается принципиально иное поведение, а именно, туннелирование сигнала, вызванное сдвигом критической частоты ($A = 7$, рис. 3, б), при дальнейшем увеличении амплитуды входного сигнала расстояние между туннелирующими импульсами уменьшается ($A = 10$, рис. 3, в).

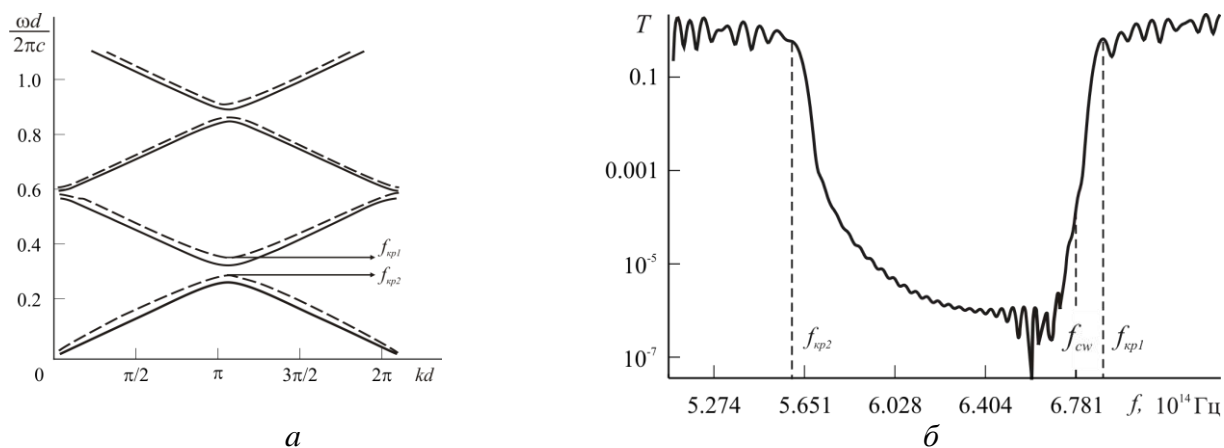


Рис. 2. а) Дисперсионная характеристика периодической диэлектрической структуры неограниченной (сплошные линии) и ограниченной (пунктирные линии) в направлении, перпендикулярном к направлению распространяющейся в соответствующей структуре волны. б) Спектр прохождения через брэгговскую решетку гауссова импульса с центральной частотой $f_c = 6.3102 \cdot 10^{14}$ Гц и шириной $\Delta f = 2.072 \cdot 10^{14}$ Гц.

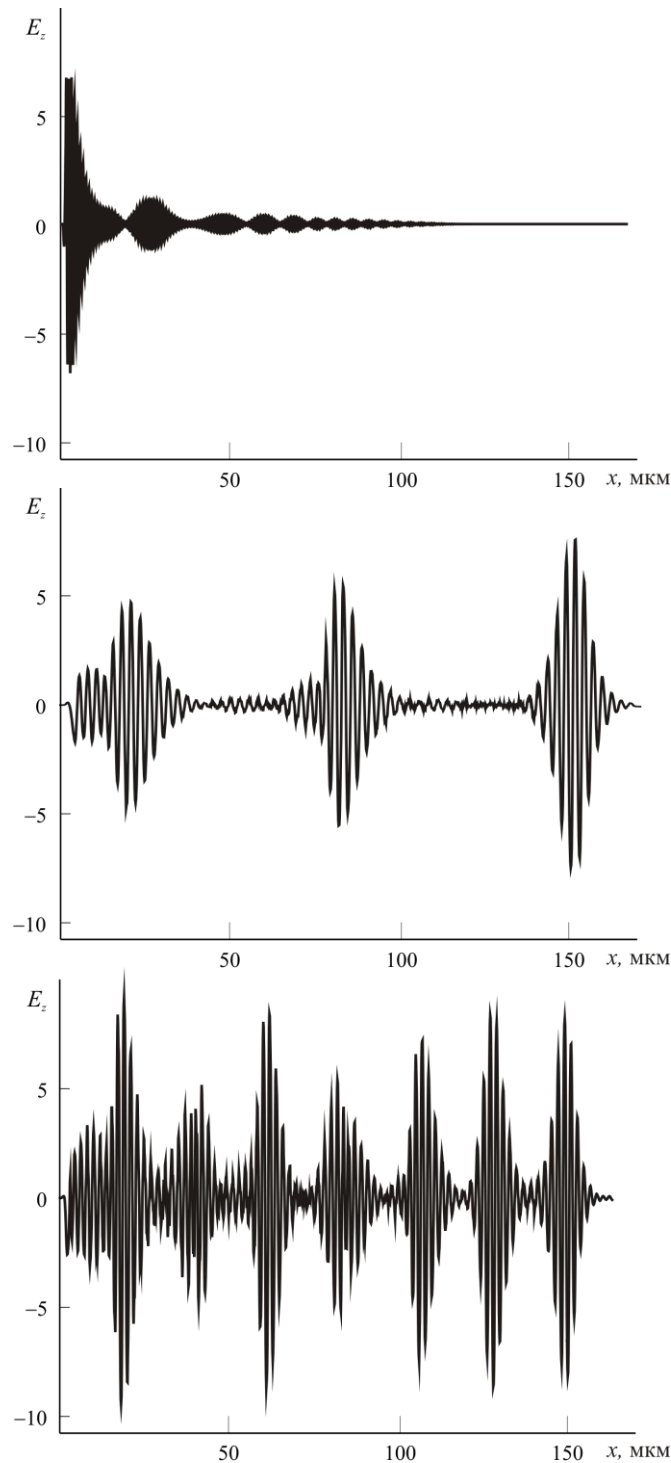


Рис. 3. Распределение компоненты напряженности E_z x поля вдоль системы в плоскости $y = 0$. Значение амплитуды входного сигнала $A = 1$ (а), $A = 7$ (б) и $A = 10$ (в). Частота входного сигнала во всех случаях $f_{cw} = 6.78115 \cdot 10^{14}$ Гц.

На рис. 4 изображена пространственно-временная динамика распространения сигнала в рассматриваемой системе при различных значениях амплитуды входного сигнала: $A = 6$, $A = 7$, $A = 10$, $A = 15$ для рис. 4, а, б, в, г, соответственно. Частота входного сигнала, как и в предыдущем случае, выбиралась равной $f_{cw} = 6.78115 \cdot 10^{14}$ Гц. На рис. 4, а видно, что в установившемся режиме сигнал затухает вдоль оси системы, что аналогично ситуации, изображенной на рис. 3, а. Изображенная на рис. 4, б, в, г картина пространственно-временной динамики свидетельствует о том, что с течением времени

происходит распространение сигнала вдоль оси системы, причем с увеличением амплитуды входного сигнала групповая скорость волновых пакетов, распространяющихся в системе, увеличивается.

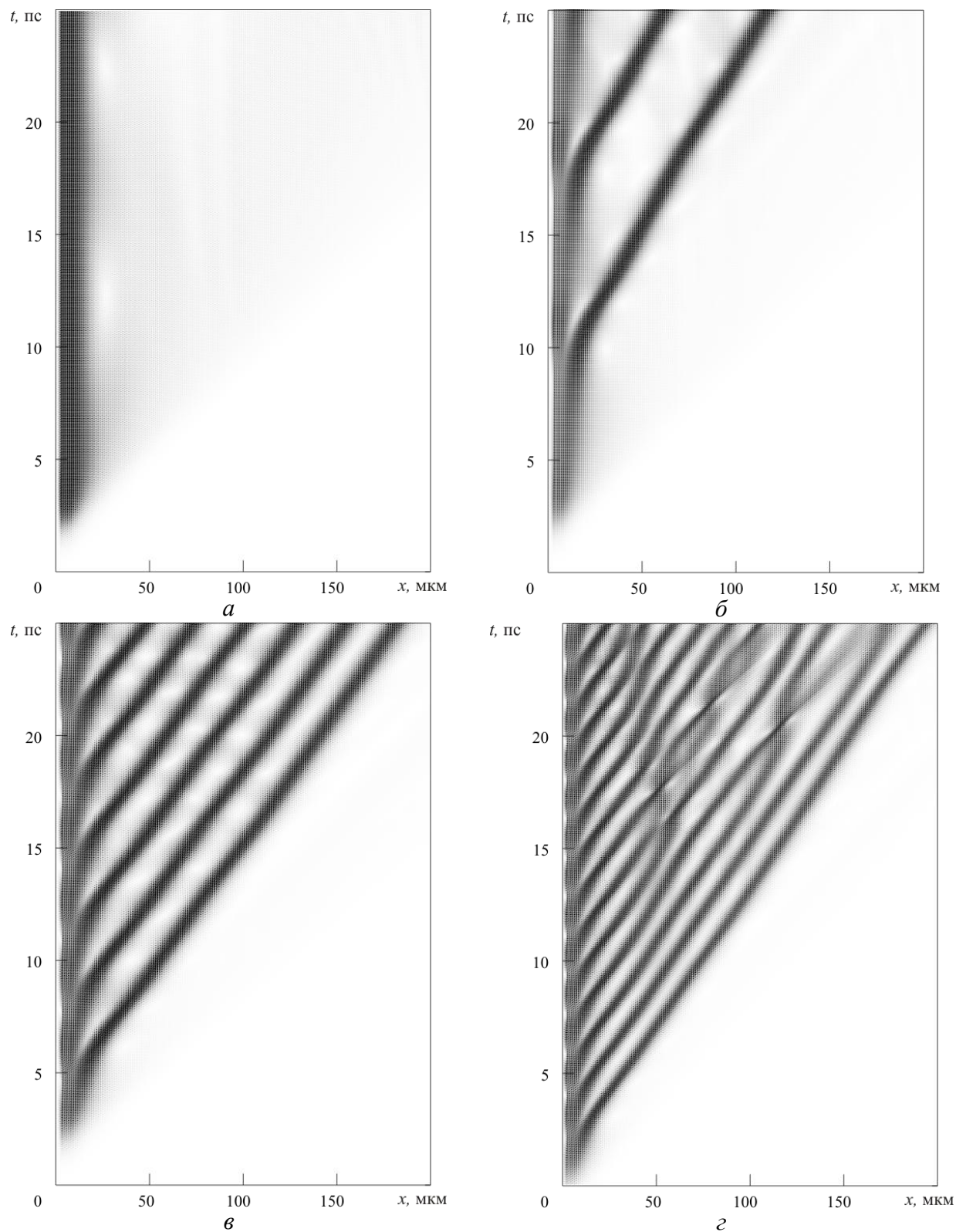


Рис. 4. Пространственно-временная динамика распространения сигнала в брэгговской решетке при различных значениях амплитуды входного сигнала: $A = 6$ (а), $A = 7$ (б), $A = 10$ (в) и $A = 15$ (г). Частота входного сигнала во всех случаях $f_{cw} = 6.78115 \cdot 10^{14}$ Гц.

Следует отметить, что при дальнейшем увеличении амплитуды входного сигнала наблюдается взаимодействие между туннелирующими в структуру щелевыми солитонами. Данная ситуация изображена на рисунке 13, где подобное взаимодействие начинает происходить в системе при $t > 15$ пс.

При выбранных параметрах максимальное значение нелинейной добавки к показателю преломления $n_2 |E|^2$ в численном эксперименте составило 5 % от линейной части $n_{01,02}$, что должно обеспечить возможность наблюдения солитонного туннелирования в натурном эксперименте при значениях мощностей лазерного излучения, которые еще не разрушают оптических материалов, образующих брэгговские решетки.

Видно, что сигнал туннелирует в виде последовательности коротких солитоноподобных импульсов, которые медленно распространяются вдоль структуры, поскольку их групповая скорость мала. Эти результаты хорошо согласуются с выводами работ [6,14] где аналогичные эффекты изучались в рамках модельных уравнений типа нелинейных уравнений Клейна–Гордона и Шрёдингера и была показана возможность распространения щелевых солитонов в изучаемых системах.

Таким образом, в данной работе было проведено сравнение результатов расчета границ полосы непропускания в брэгговской решетке модифицированным методом эффективного показателя преломления и FDTD методом. Было получено хорошее совпадение критических частот, полученных обоими методами. В численном эксперименте было изучено влияние керровской нелинейности на распространение электромагнитных волн в решетке. Было обнаружено, что нелинейная зависимость показателя преломления от интенсивности волны приводит к сдвигу критической частоты периодической структуры в более низкочастотную область. В результате становится возможным распространение сигнала в полосе непрозрачности (нелинейное туннелирование), которое происходит в виде последовательности щелевых солитонов.

Авторы благодарны Н.М. Рыскину за поддержку работы и плодотворную дискуссию. Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 08-02-00621) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект 2.1.1/1738).

Список литературы

1. Othonos A., Kalli K. Fiber Bragg Gratings. London: Artech House. 1999.
2. Kashyap R. Fiber Bragg Gratings. Second edition. Academic Press. 2009.
3. Erdogan T. Fiber Grating Spectra // Journal of Lightwave Technology. 1997. V. 15. N. 8. P. 1277-1294.
4. Eggleton B.J., De Sterke C. M. // J. Opt. Soc. Am. B. 1997. V. 14. N. 11. P. 2980-2993.
5. Newell A.C. Nonlinear tunnelling // J. Math. Phys. 1978. V. 19. N. 5. P. 1126-1134.
6. Balyakin A.A., Ryskin N.M. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2004. V. 7. N. 1. P. 34-42.
7. Chen W., Mills D.L. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 160-163.
8. Ахманов С.А., Выслоух В.А., Чиркин А.С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука. 1988.
9. Taflove A., Hagness S.C. Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method. Norwood, MA: Artech House. 2005.
10. Oskooi A.F., Roundy D., Ibanescu M., et al. // Computer Physics Communications. 2010. N. 181. P. 687-702.
11. Farjadpour A., Roundy D., Rodriguez A., et al. // Opt. Lett. 2006. V. 31. P. 2972-2974.
12. Виноградова М.Б., Руденко О.В., Сухоруков А.П. Теория волн. М.: Наука. 1979. С. 150.
13. Marcanti E.A.J. // Bell Syst. Tech. J. 1969. V. 48. P. 2071-2102.
14. Балякин А.А., Рыскин Н.М. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 5. С. 6-13.

Исследование дисперсии линейных и нелинейных коэффициентов преломления халькогенидных стекол

Ю. С. Чайкина, Е.А. Романова, В. И. Кочубей,

В статье представлены результаты по определению дисперсионных зависимостей нелинейного коэффициента n_2 для трех различных составов халькогенидного стекла: As_2Se_3 , $Ge_{17}As_{18}Se_6$, $Ge_{17}As_{18}Se_{56}Te_9$.

Для каждого из данных образцов были измерены спектры пропускания и отражения, получен спектр поглощения и рассчитана ширина оптической запрещенной зоны. Представлено сравнение полученных значений ширины оптической запрещенной зоны с ранее известными результатами и оценка нелинейности халькогенидных стекол.

Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники представляют собой сплавы халькогенов – элементов шестой группы периодической системы (серы *S*, селена *Se* или теллура *Te*) – с элементами пятой (мышьяк *As*, сурьма *Sb*) или четвертой (кремний *Si*, германий *Ge*) групп. Типичные химические составы: *Ge - S*, *Ge - Se*, *As - S*, *As - Se*, *Ge - S P*, *Ge - As - Se*, *Ge - Se - Te*, *As - Se - Te*, *Ge - As - Se - Te* и др. Халькогенидные стекла обладают высокой прозрачностью в области спектра от 1 до 18 мкм.

В реальных некристаллических полупроводниках имеются значительные несовершенства: примеси, свободные связи, микропоры. Эти дефекты могут приводить к созданию уровней внутри запрещенной зоны и играют важную роль в организации структуры энергетических зон [1].

Халькогенидные стеклообразные полупроводники отличаются рядом уникальных свойств, лишь в незначительной степени проявляющихся или вообще отсутствующих у полупроводников кристаллических: феноменальная радиационная стойкость, обратимое электрическое переключение и память, фотоиндуцированные структурные превращения, простота технологий. Стеклообразные полупроводниковые сплавы находят применение в ряде областей техники: черно-белые и цветные видиконы, электрографические покрытия, фото-, электронно- и рентгенорезисторы, электрические переключатели и элементы памяти. В последнее время халькогенидные стёкла рассматриваются в качестве перспективного прозрачного материала для оптоволоконных кабелей инфракрасного диапазона спектра. Представляют интерес пассивные и активные элементы и системы волоконной и интегральной оптики из стеклообразных полупроводников, а также устройства реверсивной оптической записи информации с емкостью более миллиарда байтов на одном диске.

Для современной фотоники представляют интерес такие оптические свойства халькогенидных стекол как прозрачность в ИК диапазоне спектра и большая нелинейность третьего порядка. Эти свойства позволяют существенно сократить размеры устройств волоконной и интегральной оптики, действие которых основано на нелинейных эффектах (оптические переключатели, регенераторы оптического сигнала, широкополосные источники ИК излучения, оптические датчики).

В данной статье представлены результаты по определению нелинейного коэффициента n_2 (керровская постоянная) в ИК диапазоне длин волн для некоторых составов халькогенидного стекла. Было проведено измерение спектров пропускания и отражения образцов халькогенидных стекол; расчет спектральных зависимостей коэффициента поглощения и расчет дисперсии линейного показателя преломления для этих образцов; определение ширины запрещенной зоны методом Тауца; расчет спектральных зависимостей нелинейного коэффициента n_2 .

Измерение спектров пропускания и отражения образцов халькогенидных стекол

С помощью спектрометра Lambda 650 фирмы PerkinElmer были измерены спектры пропускания и отражения для трех образцов халькогенидного стекла следующих составов: As_2Se_3 , $Ge_{17}As_{18}Se_{65}$ и $Ge_{17}As_{18}Se_{56}Te_9$. Эти образцы были изготовлены в группе профессора А.Седдон (Ноттингемский университет, Великобритания).

Lambda 650 - это универсальный спектрометр, работающий в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн. Спектрометр проводит сканирование, продвигаясь от высоких к более низким длинам волны (в нашем случае от 2000 нм до 500 нм). После фокусировки короткофокусной линзой размер пучка на передней поверхности образца был 2×4 мм, на задней поверхности - 1×2 мм, (размер образцов 5×5×6,1мм - As_2Se_3 ,

5×5×5,75мм - $Ge_{17}As_{18}Se_{65}$ и 5×5×4,4мм - $Ge_{17}As_{18}Se_{56}Te_9$). Таким образом, расходимость пучка не превышала 15° . При измерении спектра пропускания, передняя грань образца располагалась нормально по отношению к падающему световому пучку, а при измерении спектра отражения – под углом 8° .

Полученные спектры представлены на Рис. 1, 2.

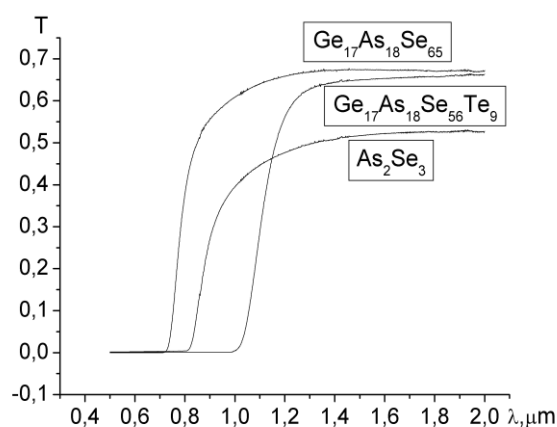


Рис.1 Спектры пропускания образцов стекла

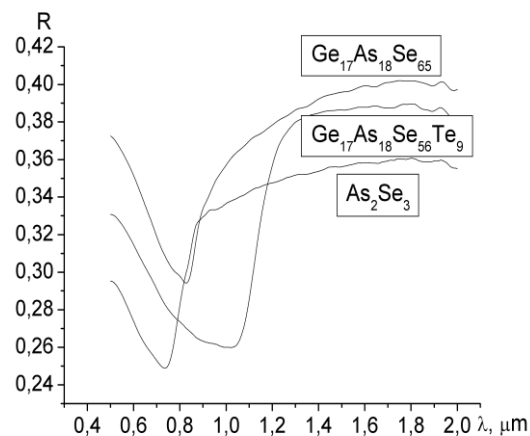


Рис.2 Спектры отражения образцов стекла

Расчет спектра поглощения и дисперсии показателя преломления

При падении на образец электромагнитного излучения с энергией E_0 часть ее отражается образцом E_R , часть поглощается E_a , а часть пропускается E_T . Отражение характеризуется величиной $R = E_R / E_0$, а пропускание - $T = E_T / E_0$.

Для вычислений мы использовали следующую модель: вместо ограниченного в пространстве пучка рассматривалась плоская монохроматическая волна с интенсивностью I и ее прохождение через образец. В этом случае коэффициенты пропускания и отражения можно определить как $T = I_T / I_0$ и $R = I_R / I_0$, соответственно.

Как известно, оптические свойства образца изотропного вещества характеризуются оптическими константами n (показатель преломления) и k (коэффициент поглощения). При распространении плоской волны эти константы описывают изменение фазы и амплитуды:

$$F(t, x) = F_0 \exp(-i\omega[t - (\frac{1}{c})(x(n + ik))]), \quad (1)$$

где F - электрическое поле электромагнитной волны. Величина $N = n + ik$ называется комплексным показателем преломления.

Пусть плоская волна F_i падает на границу вакуума и среды с оптическими константами n и k . Волна F_r отражается от поверхности среды, а волна, входящая в среду, затухает, как $\exp(-(\omega k x)/c)$. Интенсивность света, измеряемая оптическим прибором, пропорциональна $(F_i)^2$. При распространении света в среде интенсивность убывает как:

$$\exp\left(\frac{-2\omega k x}{c}\right) = \exp(-\alpha x), \quad (2)$$

где $\alpha = 4\pi k / \lambda$ называется коэффициентом поглощения. На границе среды при нормальном падении волны согласно формулам Френеля имеем:

$$\frac{F_r}{F_i} = r = \frac{N - 1}{N + 1}. \quad (3)$$

Для коэффициента отражения $R = (F_r)^2 / (F_i)^2$ получаем:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (4)$$

Для двумерной модели образца, R_{12} является коэффициентом отражения от одной грани и задается выражением

$$R_{12} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5)$$

Определяя интенсивность прошедшего через образец светового потока как сумму интенсивностей всех составляющих его компонентов, можно определить пропускание образца следующим образом:

$$T = \frac{(1 - R_{12})^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R_{12}^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (6)$$

Аналогично может быть выведена формула для отражения света от образца, и получаем

$$R = R_{12}(1 + T \exp(-\alpha d)). \quad (7)$$

Для каждого из исследуемых образцов получаем следующую систему уравнений:

$$T = \frac{(1 - R_{12})^2 \exp(-D)}{1 - R_{12}^2 \exp(-2D)}, \quad (8)$$

$$R = R_{12}(1 + T \exp(-D))$$

где $D = \alpha d$ – оптическая плотность слоя образца толщиной d .

Решаем эту систему относительно α и получаем следующую зависимость для коэффициента поглощения:

$$\alpha = (-1) \left[\frac{d \ln(-1 + 2R - R^2 + T^2 \sqrt{4T^2 + (1 - R + R^2 - T^2)^2})}{2T} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Спектры поглощения образцов представлены на Рис.3.

Из полученных результатов видно, что α невелико, и мы справедливо можем считать $k \ll 1$ и воспользоваться формулой для коэффициента отражения в виде

$$R_{12} = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (10)$$

откуда легко найти показатель преломления. После всех упрощений получаем зависимость для определения показателя преломления в виде:

$$n = \frac{1}{2} (R - 2)(-1 - 2R + R^2 - T^2 + \sqrt{4(R - 2)R + (1 + 2R + R^2)^2}), \quad (11)$$

где R и T - это измеренные спектры преломления и отражения (см. Рис.1,2).

Дисперсия линейного показателя преломления для каждого из исследуемых образцов показана на Рис.4.

Расчет нелинейного коэффициента преломления n_2

Рассчитаем ширину оптической запрещенной зоны по методу Тауца [4].

Согласно этому методу, построим зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $(h\nu)$ (Рис.5). На графиках показаны касательные, пересечение которых с осью абсцисс, согласно методу Тауца, соответствует значению E_g .

Далее рассчитаем дисперсию нелинейного коэффициента n_2 . В настоящее время нелинейная дисперсия для аморфных материалов еще мало изучена. Для кристаллических полупроводников, имеющих резкий край полосы поглощения, в работе [2] была получена формула, определяющая дисперсию n_2 :

$$n_2(\nu) = 1.7 \cdot 10^{-14} (n^2 + 2)^3 (n^2 - 1) \frac{d}{(nE_s)^2} F\left(\frac{h\nu}{E_g}\right), \quad (12)$$

где $E_s \approx 2.5 E_g$ - ширина запрещенной зоны по Зельмейеру, d - длина катион-анионной связи, для халькогенидных стекол $d \sim 0.25$ нм.

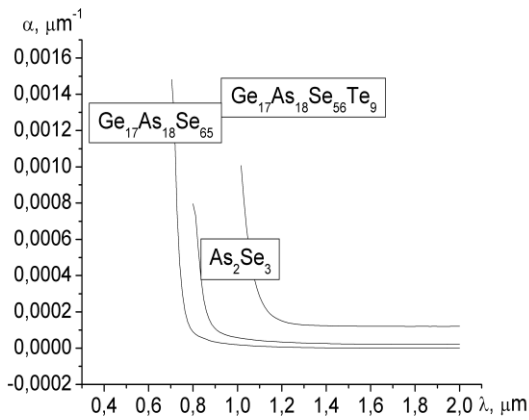


Рис.3 Спектры поглощения образцов

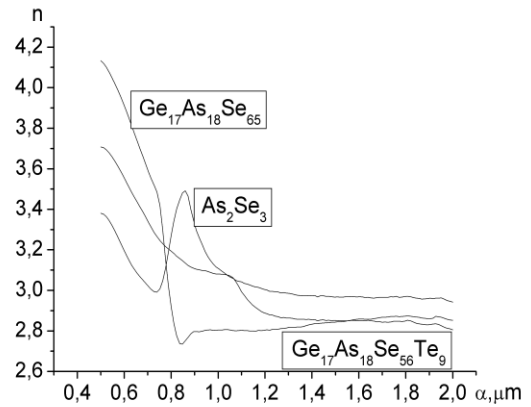


Рис.4 Дисперсия линейного показателя преломления

Формула (12) может быть использована и для аморфных полупроводников, но совпадение с экспериментом в этом случае выполняется только далеко от края оптической полосы поглощения ($h\nu < E_g/2$). Для стекла в этой области можно воспользоваться относительно простой моделью ангармонического осциллятора [3], в соответствии с которой

$$F\left(\frac{h\nu}{E_s}\right) = \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^2\right)^3}. \quad (13)$$

Результаты расчета n_2 в области $h\nu < E_g/2$, определенной для каждого состава стекла, представлены на Рис.6.

Основные выводы

Метод Тауца, который использовался для определения ширины оптической запрещенной зоны, в случае халькогенидных стекол позволяет только приблизительно оценить величину E_g , вследствие медленного спада коэффициента поглощения вблизи высокочастотного края полосы поглощения (так называемый «хвост Урбаха»). Полученные нами результаты согласуются с ранее известными (см. Таб.1). Наибольшее различие в измерениях получено для образца As_2Se_3 , поскольку для этого образца наблюдается наиболее медленный спад коэффициента поглощения (Рис.3).

Небольшое количественное различие связано с приближениями, которые использовались в методе расчета спектров поглощения и дисперсии показателей преломления: вместо пространственно-ограниченного пучка рассматривалось падение плоской монохроматической волны, и не учитывалась дифракция света на краях объемного образца. При расчете коэффициента отражения не учитывалось то, что в эксперименте при измерении спектра отражения световой пучок падал на образец под углом в 8° , а не перпендикулярно.

Дисперсионные зависимости коэффициента n_2 показывают, что величина этого коэффициента уменьшается при удалении от края полосы поглощения в длинноволновую область, однако, в области длин волн $\lambda \gg 2\lambda_g$ величину n_2 можно считать постоянной.

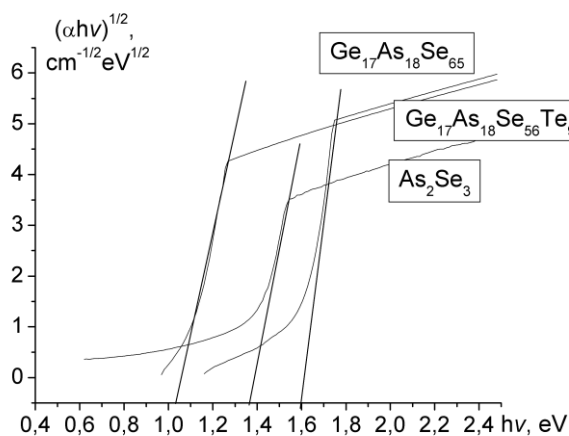


Рис.5 Расчет E_g по методу Тауца

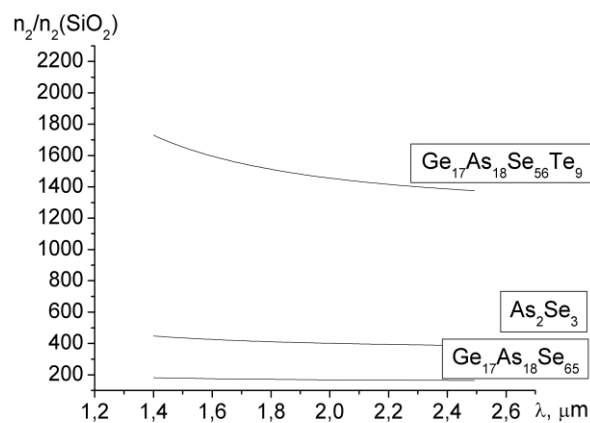


Рис.6 Дисперсия нелинейного коэффициента n_2

Таблица 1. Результаты по определению ширины оптической запрещенной зоны E_g (λ_g – длина волны, соответствующая E_g)

Состав стекла	E_{gr} , эВ лм	E_g , эВ	λ_g , нм
As_2Se_3	1.49 [5]	1.36	915
$Ge_{17}As_{18}Se_{65}$	1.57 [5]	1.6	777
$Ge_{17}As_{18}Se_{56}Te_9$	1.14 [5]	1.1	1132

Список литературы

1. Минаев В.С. Стеклообразные полупроводниковые материалы. Синтез, свойства, применение: Обзоры по электронной технике, Сер. Материалы. – Вып.15 (252). – М.: ЦНИИ “Электроника”, 1974. – 65 с.
2. Sheik-Bahae M., Van Stryland E.W., Hagan D.J., Hutchings D.C. // IEEE J. of Quantum Electron. 1991. V. 27. № 6. P. 32 - 26
3. Lines M.E., Oxide glasses for fast photonic switching: A comparative study, November, 1990
4. Тауц Я., Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. УФН. – Т. 94. – В.3. – 1968.
5. Derkowska B. Nonlinear Optical Properties of Chalcogenide Glasses using for Photonic Applications, Report Nottingham – Edinburgh 7.07 – 31.07.2008.

Почему показатель преломления не может быть отрицательным

М.В. Давидович

Показано, что используемый в оптике и электродинамике сплошных изотропных сред показатель преломления n для левосторонних метаматериалов и вообще сред с отрицательной рефракцией нельзя ввести единым образом и считать его действительным, а в особенности отрицательным. Данный коэффициент в указанных средах вообще вводить не целесообразно.

Показатель преломления (ПП) n (индекс рефракции или коэффициент замедления) был введен в оптике задолго до формулировки Максвеллом электродинамики, трактующей оптику как свой раздел. Из скалярных задач оптики он был перенесен на векторные электродинамические задачи. В те времена дисперсию обычно не рассматривали. В последнее время интенсивно исследуются так называемые левые среды

с отрицательной рефракцией (ОР). В литературе широко распространено мнение, что у левых сред отрицателен и показатель преломления (ОПП). В 1967 г. В.Г. Веселаго опубликовал работу [1], где рассмотрел свойства среды (которую он назвал левой) со скалярными действительными одновременно отрицательными проницаемостями ε и μ . Для бесконечной в двух направлениях (x, y) пластины из такого материала конечной в направлении оси z толщины d он исследовал геометрическую (лучевую) дифракцию и нашел аномальный закон преломления типа закона Снеллиуса (Снелля), а также некоторые другие аномальные эффекты: Доплера, Вавилова-Черенкова, светового давления. Эти эффекты связаны с явлением ОР, которая была известна задолго до работы Веселаго и рассматривалась в ряде публикаций (см. [2–9]), исходящих к более ранним работам Лэмба (1904), Лауэ (1905), Мандельштама (1940) и других авторов, к работам, связанным с лампами и антеннами обратной волны. Исследование истории данного вопроса можно найти в отечественных [2–9] и зарубежной [9] публикациях. Несомненная заслуга Веселаго в том, что он обратил внимание научного сообщества на необходимость поиска возможных искусственных сред (ИС) с подобными необычными свойствами. С 80-е по 90-е годы усиленно началось направление исследования ИС, которые изучались еще в 40-х – 50-х годах и тогда назывались искусственными диэлектриками [9–12]. Затем за такими ИС закрепилось наиболее общее название – метаматериалы. В 90-х стали широко изучаться периодические метаматериалы с проволочными включениями различной формы (wire media), получившие затем также наименование металлические фотонные кристаллы (ФК).

В 2000 г. Д. Пендри опубликовал статью [13], в которой утверждал, что линза Веселаго (далее в литературе часто называемая идеальной линзой Пендри) преодолевает дифракционный предел. Однако рассмотрение Пендри основано на грубых ошибках (см., например, литературу [3–6, 14–22] и имеющуюся там дискуссию). После публикации [13] и аналогичных ей, включая и экспериментальную работу [23], окончательно утвердились такие понятия, как среда Веселаго (*Veselago medium*), двойные отрицательные материалы (*double negative materials* – DNM, DNG), среды обратной волны (*backward media*), левые (левосторонние) среды (*left-handed media* – LHM), *wire photonic crystals*, сложные среды (*complex media*), среды с отрицательной групповой скоростью (NGV), среды с отрицательным индексом рефракции и ряд других, а число публикаций по данному вопросу растет лавинообразно. Хотя термин “отрицательная рефракция” наиболее общий и был известен задолго до работы [1], а данное явление имеет место также в замедляющих системах, кристаллах, диэлектрических ФК, оптике, когда направление переноса энергии монохроматической волной может составлять тупой угол с направлением движения фазы, термин “отрицательный показатель преломления” на наш взгляд неправильный. Далее будет показано, почему ПП не может быть отрицательным и почему его вообще не целесообразно вводить в средах с ОР. Авторы ряда работ (по-видимому, осознавая это) вместо ОПП используют термины “отрицательное преломление” [6] или отрицательные среды [8] наряду с ОР. На это же указывает и большое число приведенных выше аббревиатур. В ряде подобных работ ОПП вообще не вводится, однако в большинстве публикаций $n < 0$ все же рассматривается. Таким образом, ОПП – термин достаточно устоявшийся (особенно в англоязычных публикациях), а число работ с его использованием весьма велико. Цель данной методической заметки показать, что вопрос здесь не только и не столько терминологический: введение ОПП $n < 0$ в соотношения, в которые он явно не может быть введен, зачастую приводит к неверным физическим выводам и результатам.

Бытует мнение, что для левых сред с $\varepsilon < 0$, $\mu < 0$ следует извлечь квадратный корень так: $n = -\sqrt{\varepsilon\mu} < 0$. В нормированном же импедансе следует брать ветвь корня $\rho = \sqrt{\mu/\varepsilon} > 0$ [24]. Эти величины можно ввести в спектральный вид уравнений Максвелла для плоской волны (уравнения (5) из [1]), что неявно предполагается при таком

определении [24]. Поток энергии и направление движения фазы тогда противоположны, т.е. волна обратная. В оптике величины n и ρ так и вводятся, только обе они положительные. Налагая эти предположения и связывая два корня (каждый из которых – величина двузначная), мы используем только обратную волну. В ФК возможны как прямые, так и обратные волны, принадлежащие одной дисперсионной ветви. Для волны вдоль z переход от одной волны к другой происходит при замене $k_z \rightarrow k_z \pm \pi/a_z$ (a_z – период вдоль z), а также при переходе от одной дисперсионной ветви (гиперповерхности) к другой при изменении k_0 . Эти ветви отделены запрещенными зонами (bandgap), а волны в разных направлениях различны (анизотропия или бианизотропия). В низкочастотном пределе $k_0 \rightarrow 0$, $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ волны прямые, т.е. ОР связана с характерными Бреговскими пространственными $|\mathbf{k}| \sim |\mathbf{a}|$ (\mathbf{a} – вектор трансляций) и частотными $k_0 n_{ef} |\mathbf{a}| \sim 1$ резонансами (масштабами). Здесь n_{ef} – получаемый гомогенизацией эффективный показатель преломления в низкочастотном пределе. Исключение составляют физически не реализуемые и подобные идеальной плазме проволочные ИС из бесконечных проволочек, имеющие низкочастотную отсечку. В оптике (исключая кристаллооптику) обычно гомогенизация приводит к изотропному ПП, поскольку длина волны существенно больше характерных размеров структуры природных веществ. В жестком ультрафиолете и в диапазоне Рентгена это уже не так.

Уже из оптики известно, что в областях сильной аномальной отрицательной дисперсии возможно существование обратных волн. В частности, при больших силах осцилляторов ОР в узкой полосе может быть (что редко достигается), однако $n'(\omega) = \text{Re} \epsilon(\omega) > 0$ (формула 83.13 из [25]). В этом случае энергия и фаза движутся в разных направлениях, а потери весьма велики, т.е. $n''(\omega) = -\text{Im} \epsilon(\omega)$ может быть порядка $n'(\omega)$. Групповую скорость при этом вводить нельзя. В периодических волноводах обычно (скажем, в сантиметровом диапазоне) потери пренебрежимо малы, поэтому для ОР используют положительное замедление и отрицательную групповую скорость [26]. Эти структуры – одномерно-периодические (1-D-P), поэтому n – скаляр. Потери приводят к отрицательному влиянию на свойства веществ с ОР (в частности, на фокусирующие свойства линз Пендри и Веселаго-Пендри), чему посвящено достаточно большое число публикаций. Но, как ни удивительно, потери необходимы для самого существования ОР. Именно, в работе [27] показано, что в изотропных средах с ОР имеется нижний предел электрических и магнитных потерь, ниже которого ОР не существует. Для доказательства этого использованы соотношения Крамерса-Кронига [25] для $n^2(\omega)$ и получен критерий [27]

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''(\tilde{\omega}) \mu'(\tilde{\omega}) + \mu''(\tilde{\omega}) \epsilon'(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}^2 - \omega^2} \tilde{\omega}^3 d\tilde{\omega} \leq -1.$$

При этом $n^2(\omega)$ (но не $n(\omega)$) есть аналитическая функция в одной из полуплоскостей ω (в зависимости от выбранного знака у аргумента экспоненты $\exp(i\omega t)$). Тем не менее, для снижения потерь в ряде работ исследованы метаматериалы, отличные от DNG wire media [28–30]. В этих работах рассмотрены 1-D-P ФК с высокотемпературными сверхпроводящими и магнитными пленками [28], сверхпроводящими и диэлектрическими пленками [29], а также с дополнительным включением структур типа “магнитный атом” в виде пленки из MgF_2 с обкладками из золота [30]. Такие сверхпроводящие и магнитные структуры суть одноосные ФК. Так, в [29] вводятся поперечная ϵ_{\parallel} и продольная ϵ_{\perp} диэлектрические проницаемости, показывается, что даже в сверхпроводящем состоянии имеются достаточно большие потери. Они препятствуют увеличению амплитуд затухающих (эванесцентных) мод и сверхразрешению, но, тем не менее, в [29] вводится

ОПП и даются ссылки на эксперименты по фактору качества FOM (figure of merit) в виде $|n'|/|n''|$, лежащему для ЛНМ инфракрасного и оптического диапазонов в пределах 0.1 – 3.5. Но подобные анизотропные и бианизотропные структуры нельзя описать одним скалярным ПП. Более того, магнитные включения требуют внесения магнитного поля, с помощью которого также предполагается управление их свойствами [28]. Такие ФК в магнитном поле – материалы гиротропные.

Полезно вспомнить, как в оптике вводится n . Для прозрачных изотропных сред в пренебрежении дисперсией (следовательно, и потерями) $\epsilon \ll 1$, и можно определить $n = \sqrt{\epsilon}$. Для однородных сред это просто константы. Учет частотной дисперсии для монохроматических процессов уже приводит к комплексным $\epsilon(\omega)$ и $n(\omega) = n'(\omega) - jn''(\omega)$, где $\epsilon''(\omega) \geq 0$, $n''(\omega) \geq 0$, причем равенство возможно только при $\omega = 0$ и $\omega \rightarrow \infty$ [25]. Это же справедливо в любой диссипативной среде, а комплексное число с положительной мнимой частью не может быть отрицательным. В своей работе [1] В.Г. Веселаго сначала исходит из дисперсионного уравнения (ДУ) для анизотропной среды без диссипации [1]:

$$\det A = 0, \quad A_{ik} = k_0^2 \epsilon_{ik} - k^2 \delta_{ik} + k_i k_k, \quad (1)$$

где $k_0^2 = \omega^2 / c^2$, $k^2 = \mathbf{k}^2$, Кроме (1) можно, вообще говоря, использовать и уравнение

$$\det B = 0, \quad B_{ik} = k_0^2 \mu_{ik} - k^2 \delta_{ik} + k_i k_k, \quad (2)$$

т.е. уже ведение ДУ и n неоднозначно. Далее в предположении изотропности (1) записывается

$$k^2 - k_0^2 n^2 = 0, \quad n^2 = \epsilon \mu. \quad (3)$$

Это, по сути, означает скаляризацию уравнений Максвелла, чего в общем случае делать не стоит, поскольку в этих уравнениях изначально присутствуют ϵ и μ (либо должны использоваться более сложные материальные уравнения). ДУ (1) и (2) есть уравнения для определения дисперсии, т.е. зависимости $\mathbf{k} = \mathbf{k}(\omega)$, или обратной зависимости $k_0 = k_0(\mathbf{k})$. Если плоская волна распространяется вдоль оси z , т.е. $\mathbf{k} = z_0 k_z$, то уравнение (3) дает два решения $k_z^2 = k_0^2 \epsilon \mu$, $k_z = \pm k_0 \sqrt{\epsilon \mu}$, что соответствует прямой и обратной волнам, причем для корня следует брать арифметическое значение, т.е. при $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$ имеем $n = \sqrt{\epsilon \mu} > 0$ (как будет показано, $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$ есть нереализуемая точно абстракция). Таким образом, выбор прямой или обратной волны определяется знаком у k_z , а не у n . В общем случае диссипативных сред этот знак следует выбирать из условия $\text{Im} \epsilon_z > 0$ [8], т.е. волна с зависимостью $\exp(\omega t - ik_z z)$ в среде затухает в направлении z переноса энергии. Последнее в диссипативных средах следует определять направлением вектора Пойтинга [8,31,32], а не вектором групповой скорости, как это предлагается в большинстве работ. Такой выбор корня при $\epsilon' < 0$ и $\mu' < 0$ дает обратную волну: $\text{Re} \epsilon_z > 0$. В изотропном случае оба рассмотрения [1] и настоящее эквивалентны, однако следует иметь в виду, что первичным в ДУ является зависимость $\mathbf{k} = \mathbf{k}(\omega)$, а не $n = n(\omega)$.

Все реально известные ЛНМ являются бианизотропными с периодическими включениями определенных металлических элементов (обычно штырей и разомкнутых кольцевых резонаторов, Ω - элементов и т.п.). Электрофизические параметры метаматериала определяются путем гомогенизации [6,33–48]. Она производится на основе решения обратных задач и методов усреднения. Для этого необходимо многократно решать прямые краевые задачи определения дисперсии и полей желательными строгими методами (например, методом интегральных уравнений или плоских волн) [48]. Гомогенизация также основана на задании модели среды, например, в виде [45–47]

$$\mathbf{P}^e = \varepsilon_0 \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\mathcal{K}}} \bar{\mathbf{E}} + c^{-1} \underline{\underline{\xi}} \bar{\mathbf{H}} = \varepsilon_0 \left[\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\mathcal{K}}} \bar{\mathbf{E}} + Z_0 \underline{\underline{\xi}} \bar{\mathbf{H}} \right],$$

$$\mathbf{P}^m = \mu_0 \underline{\underline{\mathcal{K}}} - \underline{\underline{\mathcal{L}}} \bar{\mathbf{H}} + c^{-1} \underline{\underline{\xi}} \bar{\mathbf{E}} = \mu_0 \left[\underline{\underline{\mathcal{K}}} - \underline{\underline{\mathcal{L}}} \bar{\mathbf{H}} + Z_0^{-1} \underline{\underline{\xi}} \bar{\mathbf{E}} \right],$$

и далее на определении параметров модели путем строгого или приближенного соответствия решения краевой задачи модели [45,47]. Здесь $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0}$, \mathbf{P}^e и \mathbf{P}^m – усредненные по ячейке дипольные моменты (электрический и магнитный), черта над полями означает усреднение. В принципе в поляризацию необходимо включать и высшие мультипольные моменты, усредненные по ячейке. Эффективные тензорные параметры $\underline{\underline{\varepsilon}}, \underline{\underline{\mathcal{K}}}, \underline{\underline{\mathcal{L}}}, \underline{\underline{\xi}}$ среды при гомогенизации зависят от метода усреднения и определены, по крайней мере, для длин волн $\lambda > D$, где D – характерный размер, связанный с областью усреднения (например, период ячейки). Кроме вычисления средних дипольных моментов ячейки для гомогенизации можно использовать сравнение результатов строгих и модельных ДУ метаматериала, а также сравнение результатов решения задач падения под произвольными углами плоских волн на границу раздела вакуум-метаматериал [10,45,48], поскольку в этом случае теорему погашения Эвальда-Озеена [43] можно доказать. Одной из первых подобных публикаций по определению эффективной ε на основе задачи падения плоской волны на границу раздела для периодически включенных в диэлектрическую основу ферритовых и металлических шариков, а также воздушных пузырьков, является монография [10]. Эффективные параметры в общем случае следует подбирать так, чтобы минимизировать соответствующие среднеквадратичные невязки [45,48]. Для усредненных по ячейке (обозначенных чертой) полей запишем

$$\bar{\mathbf{E}} = \mathbf{A} \exp \langle \omega t \mp i \mathbf{k} \mathbf{r} \rangle, \quad \bar{\mathbf{H}} = \mathbf{C} \exp \langle \omega t \mp i \mathbf{k} \mathbf{r} \rangle, \quad (4)$$

В общем случае из уравнений Максвелла следует не (1), а матричное уравнение [47]

$$\begin{bmatrix} \underline{\underline{\varepsilon}} & \underline{\underline{\mathcal{K}}}/k_0 + \underline{\underline{\xi}} \\ \underline{\underline{\xi}} - \underline{\underline{\mathcal{K}}}/k_0 & \underline{\underline{\mathcal{L}}} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ Z_0 \mathbf{C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix},$$

эквивалентное двум ДУ в формах

$$\underline{\underline{\mathcal{K}}}_0^{-1} \underline{\underline{\mathcal{K}}} + \underline{\underline{\xi}} \underline{\underline{\mathcal{L}}}^{-1} \langle \underline{\underline{\mathcal{K}}}_0^{-1} \underline{\underline{\mathcal{K}}} - \underline{\underline{\xi}} \rangle + \underline{\underline{\varepsilon}} \mathbf{A} = 0, \quad \underline{\underline{\mathcal{K}}}_0^{-1} \underline{\underline{\mathcal{K}}} - \underline{\underline{\xi}} \underline{\underline{\xi}}_e^{-1} \langle \underline{\underline{\mathcal{K}}}_0^{-1} \underline{\underline{\mathcal{K}}} + \underline{\underline{\xi}} \rangle + \underline{\underline{\mathcal{L}}}_e \mathbf{C} = 0 \quad (5)$$

и двум ДУ в формах

$$\det \langle \underline{\underline{\mathcal{K}}}_0^{-1} \underline{\underline{\mathcal{K}}} + \underline{\underline{\xi}} \rangle \underline{\underline{\mathcal{L}}}^{-1} \langle \underline{\underline{\mathcal{K}}}_0^{-1} \underline{\underline{\mathcal{K}}} - \underline{\underline{\xi}} \rangle + \underline{\underline{\varepsilon}} = 0, \quad \det \langle \underline{\underline{\mathcal{K}}}_0^{-1} \underline{\underline{\mathcal{K}}} - \underline{\underline{\xi}} \rangle \underline{\underline{\xi}}_e^{-1} \langle \underline{\underline{\mathcal{K}}}_0^{-1} \underline{\underline{\mathcal{K}}} + \underline{\underline{\xi}} \rangle + \underline{\underline{\mathcal{L}}}_e = 0. \quad (6)$$

Здесь введены тензоры кросс-поляризации $\underline{\underline{\xi}}, \underline{\underline{\mathcal{L}}}$ и определены матрицы:

$$\underline{\underline{\mathcal{K}}} = \begin{bmatrix} 0 & -k_z & k_y \\ k_z & 0 & -k_x \\ -k_y & k_x & 0 \end{bmatrix}, \quad \underline{\underline{\mathcal{L}}} = \begin{bmatrix} -k_z^2 - k_y^2 & k_x k_y & k_z k_z \\ k_x k_y & -k_z^2 - k_x^2 & k_x k_y \\ k_z k_z & k_x k_y & -k_y^2 - k_x^2 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

Из этих уравнений после гомогенизации и следует определять дисперсию $k_0 = f \langle \underline{\underline{\mathcal{K}}} \rangle$. В общем случае метаматериалы обладают пространственной дисперсией, т.е. их эффективные параметры нелокальные. Подытожим суть гомогенизации. Многократно задавая различные направления \mathbf{k} (в разных направлениях свойства волн различаются), определяя из решения краевых задач и ДУ соответствующие k_0 и поля, мы вычисляем поляризацию и подбираем материальные параметры так, чтобы свойства волн в неоднородных структурах были в среднем эквивалентны свойствам плоских волн в модельной однородной анизотропной (бианизотропной) среде. Соответственно материальные уравнения в среднем эквивалентны движению частиц вещества под действием волны. Если есть два сорта включений, первые из которых дают вклад в основном в электрическую поляризацию, а вторые – в магнитную, причем они имеют слабую электромагнитную связь, то тензорами кросс-поляризации можно пренебречь:

$\underline{\mathcal{E}} = \underline{\mathcal{E}} = 0$. Тогда $\underline{\mathcal{E}}^{-1} \underline{\mathcal{E}} + k_0^2 \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathbf{A}} = 0$, $\underline{\mathcal{E}}^{-1} \underline{\mathcal{E}} + k_0^2 \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathbf{C}} = 0$. Если матрицы (7) коммутируют с обратным тензором $\underline{\mathcal{E}}^{-1}$, то имеем $\underline{\mathcal{E}}^2 + k_0^2 \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathbf{A}} = \underline{\mathcal{E}}^2 + k_0^2 \underline{\mathcal{E}}^2 \underline{\mathbf{A}} = 0$, где

$$\underline{\mathcal{E}} = \sqrt{\underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}}} = \underline{\mathcal{E}} - i \underline{\mathcal{E}}' = \sqrt{\underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} - \underline{\mathcal{E}}' \underline{\mathcal{E}}' - i \underline{\mathcal{E}}' \underline{\mathcal{E}} + \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}}'}. \quad (8)$$

В случае малых потерь будет $\underline{\mathcal{E}} = \underline{\mathcal{E}} \left[-i \underline{\mathcal{E}}' \underline{\mathcal{E}} + \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}}' \right] \underline{\mathcal{E}}^{-2}$, при этом

$$\underline{\mathcal{E}} = \text{Re}(\underline{\mathcal{E}}) = \sqrt{\underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}}}, \quad \underline{\mathcal{E}}' = -\text{Im}(\underline{\mathcal{E}}) = \underline{\mathcal{E}}' \underline{\mathcal{E}} + \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}}' \underline{\mathcal{E}}^{-1}. \quad (9)$$

Оба тензора (9) положительно определенные. Можно также ввести и тензор $\underline{\mathcal{H}} = \sqrt{\underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}}}$. Для того, чтобы они совпали, проницаемости должны коммутировать. Если направление осей декартовой системы координат совпадают с направлениями граней кубических ячеек периодичности, а указанные металлические включения симметрично расположены на этих гранях, то имеем упрощения: $\underline{\mathcal{E}} = \varepsilon \underline{\mathcal{E}}$, $\underline{\mathcal{E}} = \mu \underline{\mathcal{E}}$, $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, $\mu = \mu' - i\mu''$, $\varepsilon'' > 0$, $\mu'' > 0$. В общем случае знак в (4) следует выбирать так, чтобы в направлении $\mathbf{n}_0 = (\mathbf{I} + \mathbf{\Pi}^*) \mathbf{\Pi} + \mathbf{\Pi}^*$ движения энергии поле затухало. Здесь $\mathbf{\Pi} = \overline{\mathbf{E}} \times \overline{\mathbf{H}}^* / 2$. Если при диагональном тензоре $\underline{\mathcal{E}}$ положить $k_x = k_y = 0$, то имеем два решения: $k_z = \pm k_0 \underline{\mathcal{E}}_x$ и $k_z = \pm k_0 \underline{\mathcal{E}}_y$. Здесь знак в диссипативных средах также выбирается из условия затухания в сторону распространения энергии. Для гипотетической среды $\varepsilon = \mu = -1$ в идеальной линзе Веселаго-Пендри (ЛВП), которая не может быть физически реализована, имеем $k_z = -k_0 n$ (обратная волна), где $n = \sqrt{\underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}}^{-1}} = 1$, что получается предельным переходом $\varepsilon'' \rightarrow 0$, $\mu'' \rightarrow 0$. Упомянутая экзотическая среда $\varepsilon = \mu = -1$ (антивакуум) не может быть создана в виде металлических ФК, вопреки утверждениям в [49] (собственно это отмечается уже в [1]). Формально она соответствует гипотетической разреженной бесстолкновительной плазме электрических и магнитных зарядов (монополей) на низких частотах. Разреженность необходима, чтобы не учитывать потери от столкновений и собственные поля плазмы, приводящие к гиротропии и пространственной дисперсии. Некоторым приближением к ней могут служить пока еще не созданные высококачественные магнитные полупроводники на частотах ниже плазменного и гиромангнитного резонансов, но такие среды анизотропные и гиротропные. Перечисленные требования противоречивы, что обуславливает трудности в создании подобных веществ даже в узком диапазоне частот. Для плотностей токов электрической (индекс e) и магнитной (индекс m) поляризации, поддерживающих в гипотетическом веществе с $\varepsilon = \mu = -1$ волну, имеем $\mathbf{J}_p^e = -2i\omega\varepsilon_0 \mathbf{E}$ и $\mathbf{J}_p^m = -2i\omega\mu_0 \mathbf{H}$, т.е. поля и соответствующие им токи поляризации находятся в противофазе. Применяя теорему Пойтинга в комплексной форме с рассмотрением токов поляризации в вакууме (что эквивалентно учету среды), для плотности собственной переносимой энергии поля U_{EM} получим значение $U_{EM} = U_{EM}^e + U_{EM}^m = \varepsilon_0 |\mathbf{E}|^2 / 4 + \mu_0 |\mathbf{H}|^2 / 4$, а для запасенных (электрической и магнитной) реактивных мощностей в среде найдем $P_r^e = \mathbf{E} \mathbf{J}_p^{e*} / 2 = i\omega\varepsilon_0 |\mathbf{E}|^2$ и $P_r^m = \mathbf{J}_p^m \mathbf{H}^* / 2 = -i\omega\mu_0 |\mathbf{H}|^2$. Имеем $U_{EM}^e = U_{EM}^m$, а реактивные электрическая и магнитная мощности электромагнитных колебаний среды равны и противофазны. Им соответствуют равные усредненные за период запасенные колеблющиеся плотности электрической и магнитной энергий вещества: $\langle U_{MED}^e \rangle = \langle U_{MED}^m \rangle = 2 \langle U_{EM}^e \rangle = 2 \langle U_{EM}^m \rangle = \langle U_{EM} \rangle$ (поскольку в рассматриваемой среде $\mathbf{H} = \sqrt{\varepsilon_0 / \mu_0} \mathbf{E}$, а временная зависимость $\exp(i\omega t)$). Эта энергия не переносится, а полная плотность энергии поле-вещество есть $U = 3 \langle U_{EM} \rangle$. Здесь скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение. Соответственно скорость движения энергии в три раза

меньше скорости света: $v_e = c/3$. Сдвиг фаз $\pi/2$ свидетельствует о колебаниях, подобных резонаторным модам. Если использовать формулу (10) работы [49] связи v_p и v_g в такой идеальной бесстолкновительной плазме при $\varepsilon = \mu = -1$, фазовой скорости $v_p = -c$ и групповой скорости $v_p > 0$, то получим $v_g = |\mathbf{v}_g| = c/3$, $\mathbf{v}_g = -\mathbf{v}_p/3$. Соответственно $n = 1$, а запасенная реактивная энергия вещества в два раза превышает переносимую полем электромагнитную энергию. Разделение энергии здесь возможно, поскольку нет энергии взаимодействия поля и вещества (рассеяние фотонов предполагается абсолютно упругим). Распространение волны вызывает токи поляризации среды, а те в свою очередь поддерживают волну. Именно нахождение их в противофазе приводит к обратной волне. Однако энергия и большинство переносящих ее фотонов (квазифотоны) движутся в прямом направлении от источника, что не может приводить к отрицательному световому давлению, т.к. импульс поля переносится в направлении вектора Пойтинга (в рассмотренном случае в направлении \mathbf{z}_0 оси z). Следует заметить, что в *wire media* без потерь и в рассматриваемых гипотетических бесстолкновительных средах всегда есть абсолютно упруго рассеянные фотоны, сдвинутые по фазе относительно поля и движущиеся в обоих направлениях. Однако результирующий перенос энергии и импульса осуществляется в положительном направлении. В результате интерференции волн фаза бежит назад. В работах [49–52] в этой связи допущена очевидная ошибка. Правда, в работе [52] говорится о положительном давлении при отражении от границ раздела вакуум-ЛНМ и об исчезновении отрицательного давления в низкочастотном пределе. В работе [53] показано, что тензор энергии-импульса электромагнитного поля в недиспергирующей среде в форме Минковского релятивистки ковариантный, что еще раз свидетельствует в пользу определения плотности импульса по Минковскому $\mathbf{p}^M = \mathbf{D} \times \mathbf{B}$. Однако введение ПП в \mathbf{p}^M для анизотропной диспергирующей среды неправомерно, в том числе и для обоснования отрицательного давления и переноса массы к источнику при $n < 0$. Здесь уместно рассмотреть вопрос, откуда берется обратная волна. Пусть в момент $t_0 = 0$ возник источник с частотой ω . В однородной среде при больших t он создает только прямую квазимонохроматическую волну обоих направлений. В неоднородной (например, периодической) среде или структуре появляются отражения от ее элементов приходящие к источнику с обеих сторон, причем с тем большим запаздыванием, чем больше время и соответственно чем далее расположены элементы. В результате интерференции таких многократных отражений при $t \rightarrow \infty$ может случиться так, что фаза будет двигаться к источнику, тогда как энергия и импульс поля всегда движутся от источника (в данном случае влево и вправо), т.е. отрицательным давлением быть не может. Источник излучает в оба направления и теряет массу (см. [51]), но импульс его не меняется. Масса всей замкнутой системы источник-поле-среда остается постоянной и сосредоточена в поле (фотоны противоположных направлений имеют массу и противоположные импульсы) и, возможно, в среде (потери приводят к разогреву, а масса разогретой среды возрастает). Поток энергии и импульса справа от источника всегда направлен направо, а слева – налево.

Рассмотрим вопрос о давлении света в ЛНМ с $\varepsilon = \mu = -1$. Если считать материальные уравнения $\mathbf{D} = -\varepsilon_0 \mathbf{E}$, $\mathbf{B} = -\mu_0 \mathbf{H}$ справедливыми для нестационарных уравнений Максвелла (т.е. для любых частот), получим $\mathbf{p}^M = \mathbf{D} \times \mathbf{B} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} / c^2$, т.е. давление такое же, как в вакууме (ср. рассуждения в [51]). На границу раздела вакуум-антивакуум монохроматическая волна давление не оказывает, а самой такой среде импульс не передается. Далее будет показано, что такой подход некорректен даже для монохроматической волны. Заметим, что здесь все однозначно (нет неоднозначностей, связанных с извлечением корня). Но импульс (цуг) будет оказывать давление, поскольку для получения таких свойств среде необходимо время (строго говоря, бесконечное)

накопить энергию собственных колебаний. Для более детального рассмотрения введем модель разреженной плазмы с электрическими и гипотетическими магнитными зарядами [1]: $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_{pe}^2 / (\omega^2 - j\omega_{ce})$, $\mu(\omega) = 1 - \omega_{pm}^2 / (\omega^2 - j\omega_{cm})$. Считаем, что в среде распространяется плоская гармоническая волна с поляризацией электрического поля по x ($E_x = E$), а магнитное поле направим по y ($H_y = H$). В отличие от [1,49] мы учли столкновения. Далее считаем $\omega \gg \max(\omega_{ce}, \omega_{cm})$ и $\omega_{pe} = \omega_{pm} = \omega_p$, откуда $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2 - j\sigma_e / \varepsilon_0 \omega$, $\mu(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2 - j\sigma_m / \mu_0 \omega$. При $\omega \approx \omega_p / \sqrt{2}$ имеем $\varepsilon(\omega) \approx -1 - j\sigma_e / \varepsilon_0 \omega_p$, $\mu(\omega) \approx -1 - j\sigma_m / \mu_0 \omega_p$. Здесь $\sigma_e = \varepsilon_0 \omega_p^2 / \omega_{ce}$, $\sigma_m = \mu_0 \omega_p^2 / \omega_{cm}$. Может показаться, что такая волна удовлетворяет уравнениям Максвелла в форме $\partial_z H = \varepsilon_0 \partial_t E - \sigma_e E$, $\partial_z E = \mu_0 \partial_t H + \sigma_m H$. Если для них получим уравнение баланса импульса известным приемом (см. [54]), то найдем $\partial_z U_0 + \partial_t g^M = -f_e^L - f_m^L$. Здесь справа стоят силы Лоренца, действующие на заряды, $g^M = S / c^2$ – плотность импульса, $S = EH$ – z -компонента вектора Пойтинга, балансное уравнение имеет стандартную форму, но плотность энергии волны $U_0 = -(\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) / 2$ отрицательна (ср. с рассуждениями в [1]). Эта плотность по смыслу балансного уравнения есть плотность потока импульса в направлении z , поэтому может показаться, что действительно импульс переносится вспять, а давление волны отрицательно. Но это не так. Баланс мощности для рассмотренной формы уравнений также приводит к тому же отрицательному U_0 . В своих рассуждениях мы допустили грубую ошибку, введя в нестационарные уравнения константы. Необходим строгий учет частотной (временной) дисперсии, хотя волна и монохроматическая. На это указано и в [1,51]. Такой анализ в квазимонохроматическом приближении дает положительную энергию (см. [32]) и положительное давление. При этом следует использовать интегральные связи ([25], формула 77.3) индукций с полями, где ядра интегральных операторов $\varepsilon(\omega)$ и $\mu(\omega)$ получаются Фурье-обращением $\varepsilon(\omega)$ и $\mu(\omega)$. В частности,

$$\varepsilon(\omega) = \delta(\omega) + \frac{\omega_p^2 \chi(\omega)}{\omega_{ce} - \omega_L} \left[\exp(-\omega_L t) - \exp(-\omega_{ce} t) \right].$$

Здесь $\chi(\omega)$ – функция Хевисайда и введено затухание Ландау для смещения полюса из нуля у функции $\varepsilon(\omega)$. Плоскую волну можно представить в виде $E = E_0 \cos(\omega t - \beta z) \exp(-\alpha z)$, $H = H_0 \cos(\omega t - \beta z - \varphi) \exp(-\alpha z)$. При $\omega = \omega_{pe} = \omega_{pm}$ имеем $H_0 = \sqrt{\varepsilon_0 / \mu_0} E_0$, а при стремлении частот столкновений к нулю $\beta \rightarrow k_0$ и стремятся к нулю фазовый сдвиг φ и затухание α . Соответственно получим $\langle U \rangle = \langle U_0 \rangle = 3 \langle U_{EM} \rangle$, $\langle D \rangle = \varepsilon_0 \left(+ \omega_p^2 / \omega^2 \right) \langle E \rangle$, $\langle B \rangle = \mu_0 \left(+ \omega_p^2 / \omega^2 \right) \langle H \rangle$, т.е. для скоростей переноса энергии и импульса на частоте $\omega_p / \sqrt{2}$ имеем $v_e = v_m = c / 3$, при этом фазовая скорость равна c .

Поскольку монополи Дирака до сих пор не открыты, а линейную бесстолкновительную плазму создать нельзя в принципе, среды с действительными $\varepsilon < 0$ и $\mu < 0$ следует считать гипотетическими. Также они не удовлетворяют и принципу причинности [25,27]. Из уравнения (6) при аналогичных предположениях следуют ДУ, в которые входит эрмитово-сопряженный тензор κ^* . Трудности введения $n < 0$ обсуждаются в [44], а в работе [55] предложено всегда считать $n > 0$, выбирая соответствующие знаки в решениях ДУ, в формуле Снелля и в других формулах. Настоящая работа также использует этот подход с той разницей, что даже в изотропных средах n лучше (по возможности) не вводить уже из-за того, что он не обладает нужными

аналитическими свойствами, а в других случаях он вообще однозначно введен быть не может.

Модель среды можно взять и в форме, используемой в [6] с учетом возбуждения экситонов. Такая модель удобна для природных кристаллов или метаматериалов с наноразмерными включениями, когда усреднение по физически бесконечно малому объему уже не работает, а их собственные проницаемости и поверхностные импедансы использовать неправомерно. В [6] показано, что в этом случае $\varepsilon(\omega)$, а особенно $\mu(\omega)$ имеют ограниченный физический смысл. Таким образом, модель $n(\omega) > 0$ наиболее грубая и не полностью соответствует физике ОР. Но она наглядна и позволяет сделать некоторые качественные выводы на основе лучевого подхода, что и определило ее распространение. Следующая ступень – модель $\varepsilon(\omega) < 0$, $\mu(\omega) < 0$. Более рационально считать проницаемости комплексными с $\varepsilon'(\omega) < 0$, $\mu'(\omega) < 0$ и $\varepsilon''(\omega) > 0$, $\mu''(\omega) > 0$. Для ЛНМ со слабыми эффектами кросс-поляризации модель следующего уровня – это комплексные тензоры проницаемостей, а общая модель – бианизотропный ФК. Возникает вопрос: можно ли создать материал с ОР и скалярными ε и μ с одновременно отрицательными их действительными частями? Очевидно, соответствующий ФК должен быть трехмерно-периодическим (3-D-P) с кубической решеткой, одинаковыми элементами в ее узлах, обладающими центральной симметрией. Используемые в DNM split-ring резонаторы этому условию не удовлетворяют. Возможный подход здесь – использование вложенных 3-D-P кубических решеток со всевозможными ориентациями резонаторов. Использование магнитных полупроводниковых 3-D-P ФК ниже частоты ферромагнитного резонанса для получения $\mu'(\omega) < 0$ [1] требует внешнего магнитного поля и приводит к гиротропии. Кроме того потери в феррите достаточно высоки. Другой подход – создание биизотропных (киральных и невзаимных) ИС. Они описываются материальными уравнениями вида

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} + c^{-1} \boldsymbol{\chi} + j\kappa \mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} + c^{-1} \boldsymbol{\chi} - j\kappa \mathbf{E} \quad (10)$$

с четырьмя скалярными величинами: двумя проницаемостями, киральностью κ и невзаимностью χ , т.е. использовать для них только n и ρ нельзя [56]. Киральную ИС получаем при $\chi = 0$ [57], при этом κ может быть обоих знаков. Ее моделью может, например, служить хаотическое внедрение в прозрачную основу идеально проводящих микроспиралек [57]. Знак κ зависит от их намотки. Еще Френель в 1823 г. ввел для оптически активных сред два ПП: для право-поляризованной n_R и лево-поляризованной n_L волн с удельным вращением $\pi(n_R - n_L) \lambda$ [57]. Если спиральки правой и левой намоток расположены хаотически и равновероятны, можно пытаться создать среды с $\kappa = 0$ и нулевым удельным вращением. Проблема заключается в получении ОР в таких метаматериалах. Здесь ПП комплексный, а потери при ОР из-за резонансов весьма высоки и сильно возрастают с ростом частоты и уменьшением размеров металлических включений. Заметим, что для ОР не обязательно иметь $\varepsilon'(\omega) < 0$ и $\mu'(\omega) < 0$ [9]: необходим тупой угол между \mathbf{v}_e и \mathbf{v}_p , а ОПП – недоразумение.

Подытожим выводы. В среде с ОР нет единого действительного скалярного показателя преломления. Он соответствует только изотропным моделям сред без потерь и дисперсии. Использование такого ПП есть очень упрощенная модель, приводящая к ошибкам. Обе величины κ и κ^* , которые в обычном смысле могут соответствовать n для анизотропных сред, являются комплексными и более того – тензорными. В общем случае бианизотропии даже двух комплексных тензоров κ и κ^* для описания ЛНМ недостаточно, и надо использовать четыре тензора. В гипотетическом случае отрицательных проницаемостей $\varepsilon < 0$, $\mu < 0$ можно ввести один действительный положительный ПП $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$, выбирая знак у k_z , соответствующий обратной волне,

поскольку именно k_z (а не n) есть результат решения одномерного ДУ. Тогда этот показатель преломления имеет смысл замедления $n = |k_z|/k_0 = |\mathbf{v}_p|/c$. Принцип Ферма для такой гипотетической среды имеет такой же вид, как и в [58] с той лишь разницей, что вместо отрицательного n следует использовать отрицательный путь, т.к. фаза движется вспять движению энергии. Изменением знака модифицируется и закон Снелля [55]. Положительный скалярный коэффициент замедления n можно ввести для любой среды и волны при любом направлении \mathbf{v}_p относительно \mathbf{v}_e . Если обычная оптическая линза в конечной полосе частот абсолютно прозрачна (не имеет потерь), то фазовая и групповая скорости в указанной полосе равны: $\mathbf{v}_p = \mathbf{v}_g$ [31,32]. Поэтому все лучи в фокус линзы приходят в фазе с одинаковым групповым временем задержки $\tau_g = \tau_p = 1/\int |\mathbf{v}_p| dl = \int n dl$. В случае же идеальной ЛВП при фокусировке поля нормально расположенного точечного диполя все лучи в фокус приходят в фазе (нулевой), но с разными временами групповых задержек, лежащих в бесконечном интервале $8d/c \leq \tau_g < \infty$. Задержка при угле луча близком к $\pi/2$ относительно оси становится бесконечной. Линза не фокусирует точно точечный квазистационарный источник. Тем более она не фокусирует короткий импульс, излученный этим источником, что в частности констатируется в [58]. Расположенный нормально на расстоянии $l < d$ гармонический диполь должен для фокусировки действовать бесконечно долго. В случае же касательно направленного точечного диполя даже при монохроматическом воздействии полной фокусировки нет, т.к. его поле азимутально несимметрично, и диполь не создает сходящуюся в точку полусферическую волну как в это показано для нормального случая [21]. Кстати, во всей имеющейся по ЛВП литературе рассматривается простейший вид фокусировки только для нормального точечного диполя. Заметим также, что при конечном d и расположении диполя на конечном расстоянии теорема погашения [43] для ЛВП не доказана, и, по-видимому, не может быть доказана без введения промежуточных слоев. Поэтому диполь, расположенный на расстоянии $l < d$ к “идеально согласованной” (но реально моделируемой путем строгого решения с учетом микроструктуры) ЛВП из ЛНМ, создает отраженную квазисферическую волну тем более сильную, чем меньше l (что связано с влиянием микроструктуры). Строгая волновая картина изображения реального объекта дается комбинацией трехмерного векторного спектрального, а также и поверхностного (или объемного) интегралов от распределения источников по его поверхности (или в его объеме) по всевозможным пространственным спектральным переменным k_x, k_y, k_z в диапазонах $(-\infty, \infty)$, включая распространяющиеся под всеми углами и затухающие моды. Такое интегральное преобразование дает изображение, т.е. переносит значение источника из точки \mathbf{r}' объекта в точку \mathbf{r} его наблюдения, а ядро преобразования есть тензорная функция Грина слоя. При этом всегда есть некий предел разрешения.

Данную заметку не следует рассматривать как критику известных работ по ОР. Ее цель – акцентировать внимание на необходимости использовать материальные уравнения электродинамики, более точно соответствующие реальным физическим процессам в среде с ОР, что позволит более точно предсказывать свойства таких веществ, включая и интерпретацию экспериментов.

Список литературы

1. Веселаго В.Г. // УФН. 1967. Т.92. С.517
2. Силин Р.А. Необычные законы преломления и отражения М.: Фазис, 1999
3. Силин Р.А., Чепурных И.П. // Радиотехника и электроника. 2001. Т. 46. С. 1212
4. Силин Р.А. // Радиотехника и электроника. 2002. Т.47. С.186
5. Силин Р.А. // Электронный журнал “Исследовано в России” <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/086.pdf>

6. Агранович В.М., Гартштейн Ю.Н. // УФН. 2006. Т. 176. С. 1051
7. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. // Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов, М.: Наука, 1965
8. Шевченко В.В. // УФН. 2007. Т.177. С.301
9. Tretyakov S.A. // EPFL Latsis Symposium 2005. Negative refraction: revisiting electromagnetics from microwaves to optics 30 (Lausanne, 2005)
10. Левин Л. Современная теория волноводов М.: ИЛ, 1954
11. Brown W.F. Dielectrics. Handbuch der Physik XVII (Berlin: Springer, 1956)
12. Brown W. // Progress in dielectrics. 1960. V.2. P.195
13. Pendry J.B. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3966
14. Hooff G.W. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P.249701
15. Williams J.M. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P.249703
16. Garcia N, Nieto-Vesperinas M. // Phys.Rev. Lett. 2002. V.88. P.207403
17. Garcia N, Nieto-Vesperinas M. // Phys.Rev. Lett. 2003. V.90. P.229903
18. Nieto-Vesperinas M, Garcia N. // Phys.Rev. Lett. 2003. V.91 P.099702
19. Митра Р. // Радиотехника и электроника 2007. V.52. P. 1051
20. Valanju P.M., Walser R.M., Valanju A.P. // Phys. Rev. Lett. 2002. V.88. P.187401
21. Шевченко В.В. // Журнал радиоэлектроники 2007. № 6. (<http://jrt.cplire.ru/jre/jun07/5/text.html>)
22. Блиох К.Ю., Блиох Ю.П. // УФН. 2004. Т.174. С.439
23. Smith D.R., Padillia W.J., Vier D.C., et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V.84. P. 4184
24. Veselago V.G. // Proceedings of Antenna Workshop on Innovative Periodic Antennas (Santiago de Compostela, Spain: ESA VPP-22) 11 (2005)
25. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред М.: Наука, 1982
26. Силин Р.А. Периодические волноводы М.: Фазис, 2002
27. Stockman M.I. // Phys Rev. Lett. 2007. V.98. P.177404
28. Pimenov A., Loidl A., Pizhislupski P., Dabrowski A. // Phys Rev. Lett. 2005. V. 95. P.247009
29. Bakhmanov A.L., Yampols'skii V.A., Fan J.A., et al. // Phys. Rev. B 2010. V. 81. P.075101
30. Linden S., Decker M., Wegener M. // Phys Rev. Lett. 2006. V. 97. P.083902
31. Давидович М.В. // УФН. 2009. Т.179. С. 443
32. Давидович М.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т.32. № 22. С.53
33. Bensoussan A., Lions J.L., in Stochastic Problems in Dynamics (Ed. B L Clarkson) (Pitman, London, 1977) p. 106
34. Папаниколау Дж. Нелинейные электромагнитные волны М.: Мир, 1983, с. 185
35. Санчес-Паленсия Э. Неоднородные среды и теория колебаний М.: Мир, 1984
36. Бахвалов Н.С., Панасенко Г.П. Осреднение процессов в периодических средах М.: Наука, 1984
37. El Feddi M., Ren Z., Razeq A. // IEEE Trans. Magnet. 1997. V.33. P.1382
38. Smith D.R., Schultz S., Markos P., et al. // Phys. Rev. B., Condens. Matter.2002. V.65. P.1951041
39. Бардзокас Д.И., Зобнин А.И. Математическое моделирование физических процессов в композиционных материалах периодической структуры М.: Едиториал УРСС, 2003
40. Silveirinha M.G., Fernandes C.A. // IEEE Trans. Antennas and Propagat.2005. V.53. P.59
41. Silveirinha M.G., Fernandes C.A. // IEEE Trans. Microwave Theory and Tech. 2005. V.53. P.1418
42. Ouchetto O., Zouhdi S., Bossavit A., et al. // IEEE Trans. Microwave Theory and Tech. 2006. V.54. P. 2615
43. Симовский К.Р. // Радиотехника и электроника 2007. Т.52 С.1031
44. Виноградов А.П., Дорофеенко А.В., Зухди С. // УФН. 2008. Т.178. С.511
45. Davidovich M.V., Stephuk J.V., in Modeling in Applied Electromagnetics and Electronics Issue 8 (Ed. M.V. Davidovich) (Saratov University Press, 2007) p. 67
46. Davidovich M.V., Stephuk J.V., in Mathematical Methods in Electromagnetic Theory. Proceedings of 12-th International Conference (ММЕТ'2008) (Odesa, Ukraine, 2008) p. 527
47. Graglia R.D., Uslenghi P.L.E., Zich R.E. // IEEE Trans. Antennas and Propagat. 1991. V.39. P.83
48. Давидович М.В. // Известия ВУЗов. Радиофизика. 2006. Т.49. С.150
49. Веселаго В.Г. // УФН. 2003. Т.173. С.790
50. Веселаго В.Г. Электронный журнал "Исследовано в России" <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/028.pdf>
51. Веселаго В.Г. // УФН. 2009. Т.179. С.689
52. Yannopoulos V., Galiatsatos P.G. // Phys. Rev. A 2008. Т.77. P.043819
53. Веселаго В.Г. // УФН. 2010. Т.180. С.331
54. Гинзбург В.Л. // УФН. 1973. Т.110. С.309
55. Pokrovsky A.L., Efros A.L. // Solid State Commun. 2002. V.125. P.283
56. Пазынин Л.А. // Радиофизика и радиоастрономия. 2005. Т.10. N3. P. 284
57. Осипов О.В., Волобуев А.Н. // Письма в ЖТФ. 2009. Т.35. N.16. С.28
58. Веселаго В.Г. // УФН. 2002. Т.172. С.1215

ЛАЗЕРНАЯ И КВАНТОВАЯ ФИЗИКА

Моделирование динамики двухчастотного VCSEL лазера с внешним резонатором

Л. Кочкуров, А. Колюхов

Численными методами исследована динамика излучения двухчастотного лазера с вертикальным резонатором. Показана зависимость амплитуды электрического поля в стационарном режиме излучения лазера от коэффициента усиления.

Введение

Полупроводниковые лазеры с вертикальным резонатором (VCSEL) представляют собой систему квантовых ям, заключенным между брэгговскими зеркалами [1]. Недавно был предложен двухчастотный VSCEL [2]. Предполагается использование данного лазера для генерации разностной частоты в терагерцовом диапазоне длин волн. Для генерации разностной частоты должен быть использован нелинейный кристалл, помещенный во внешний резонатор лазера. Схема такого лазера показана на рис.1а. Особенностью лазерного чипа является наличие двух сортов квантовых ям (рис.1б).

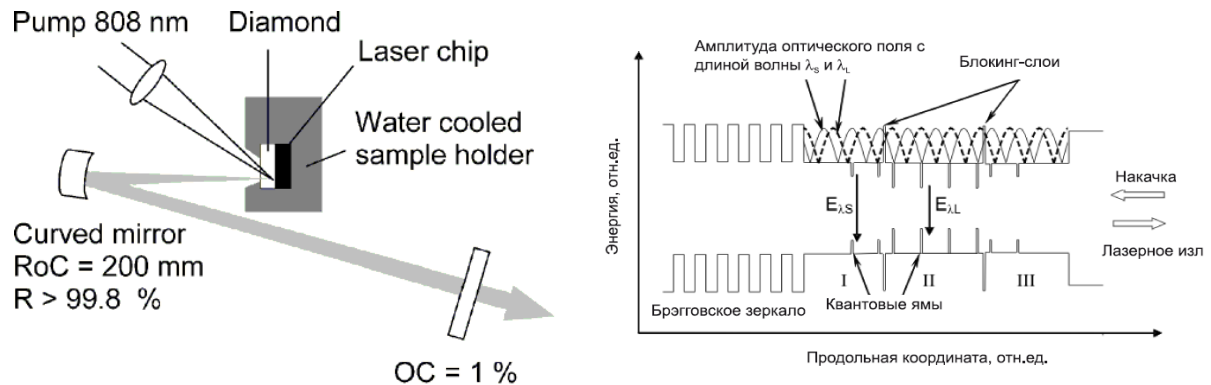


Рис.1. Схема VCSEL лазера с внешним Z-резонатором (а). Энергетическая диаграмма активной области двухчастотного лазера (б).

Полупроводниковый лазерный чипа (Laser Chip) помещен между двумя медными пластинами, в одной из которых имеется небольшое отверстие для пропускания света накачки и генерируемого излучения. Для предотвращения механического повреждения образца, а так же отвода части тепла используется алмазный теплоотвод (Diamond). Внешний Z-резонатор образован сферическим зеркалом (Curved mirror) и полупрозрачной пластиной (OC). Накачка осуществляется полупроводниковым лазером на длине волны 808 нм. Активная область лазера включает в себя 8 квантовых ям, расположенных в трех секциях, разделенных барьерными блокинг-слоями. Секции I и III содержат по две квантовых ямы для генерации излучения с длиной волны $\lambda_S \approx 984$ нм. Во второй секции расположены 4 квантовых ямы для генерации на длине волны $\lambda_S \approx 984$ нм, $\lambda_L \approx 1024$ нм. Для снижения взаимного влияния оптических полей друг на друга каждая квантовая яма находится в пучностях «своего» поля и в узлах «чужого». Барьерные слои препятствуют транспорту носителей между секциями.

Теория

Для описания динамики системы во времени использовались скоростные уравнения для поля [3] и уравнения для матрицы плотности [3, 4]. В уравнениях для

матрицы плотности мы пренебрегли всеми слагаемыми, содержащими вторые гармоники частот и суммарные частоты.

Система уравнений для излучения с длиной волны $\lambda_s \approx 984$ нм

$$\begin{cases} \partial_t F_{\pm}^{(1)} = -kF_{\pm}^{(1)} - ig P_{\pm}^{(1)} + i\beta_p F_{\pm}^{(1)} + i\beta_m F_{\mp}^{(1)} + \theta F_{\pm}^{(1)}(t - \tau), \\ P_{\pm}^{(1)} = i\gamma_{\perp}^{(1)} D^{(1)} (F_{\pm}^{(1)} + \alpha_2 F_{\pm}^{(2)} \text{Exp}[i\delta_{12}t]) / (\gamma_{\perp}^{(1)} + i\delta_1), \\ \partial_t D^{(1)} = -\gamma_{\parallel} (D^{(1)} - 1) - \gamma_{\parallel} \text{Im}[F_+^{(1)*} P_+^{(1)} + F_-^{(1)*} P_-^{(1)} \\ + \alpha_2 (F_+^{(2)*} P_+^{(1)} + F_-^{(2)*} P_-^{(1)}) \text{Exp}[-i\delta_{12}t]]; \end{cases}$$

где F_+ и F_- амплитуда волны, поляризованной по правому и левому кругу, P_{\pm} - амплитуда поляризации среды, D - разность заселенностей (инверсия), g - коэффициент усиления, k - коэффициент затухания, $\delta_1 = \omega_l - \nu_1$ отстройка частоты, ω_l - центральная частота лазерного перехода, $\nu_1 = 2\pi c / \lambda_s$, c - скорость света, $\delta_{12} = \nu_1 - \nu_2$, $\nu_2 = 2\pi c / \lambda_L$, γ_{\perp} - скорость релаксации поляризации среды, τ - временная задержка поля вне резонатора, β_p и β_m - коэффициенты, связанные с линейной фазовой анизотропией.

Система уравнений для излучения с длиной волны $\lambda_L \approx 1024$ нм

$$\begin{cases} \partial_t F_{\pm}^{(2)} = -kF_{\pm}^{(2)} - ig P_{\pm}^{(2)} + i\beta_p F_{\pm}^{(2)} + i\beta_m F_{\mp}^{(2)} + \theta F_{\pm}^{(2)}(t - \tau), \\ P_{\pm}^{(2)} = i\gamma_{\perp}^{(2)} D^{(2)} (F_{\pm}^{(2)} + \alpha_1 F_{\pm}^{(1)} \text{Exp}[-i\delta_{12}t]) / (\gamma_{\perp}^{(2)} + i\delta_1), \\ \partial_t D^{(2)} = -\gamma_{\parallel} (D^{(2)} - 1) - \gamma_{\parallel} \text{Im}[F_+^{(2)*} P_+^{(2)} + F_-^{(2)*} P_-^{(2)} \\ + \alpha_1 (F_+^{(1)*} P_+^{(2)} + F_-^{(1)*} P_-^{(2)}) \text{Exp}[-i\delta_{12}t]]; \end{cases}$$

где $\delta_2 = \omega_2 - \nu_2$.

Описанная выше система уравнений решалась с использованием пакета Mathematica. Для сглаживания релаксационных колебаний, возникающих при выходе на стационарный режим, мы использовали плавное увеличение коэффициента усиления (Рис.2).

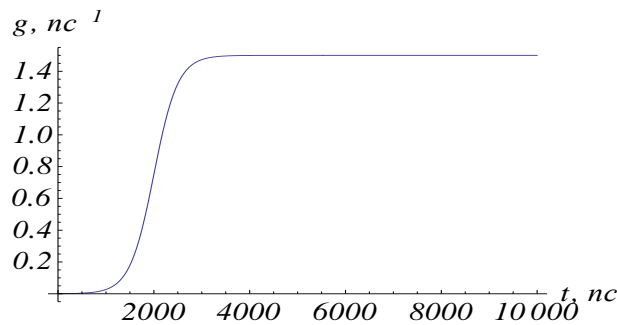


Рис.2. Зависимость коэффициента усиления от времени.

Характерная зависимость интенсивностей полей от времени показана на рис.3

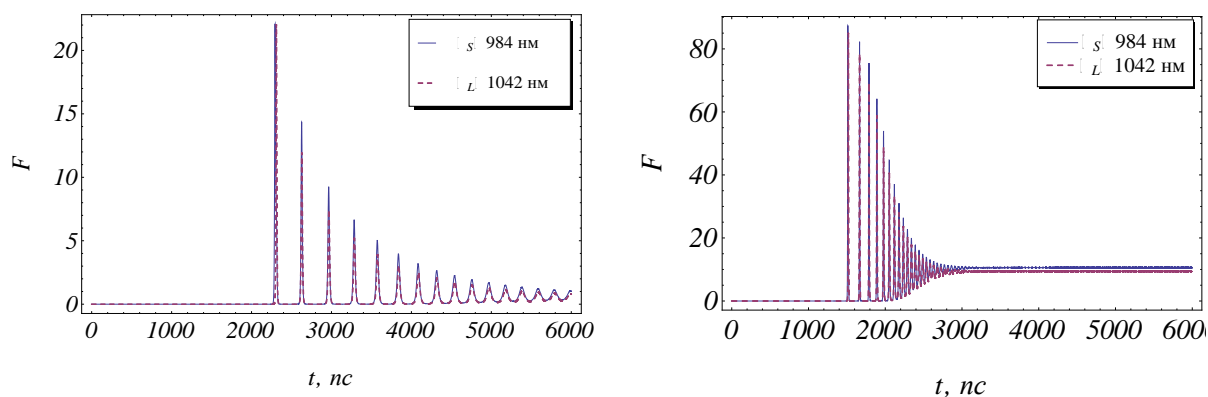


Рис.3. Зависимость интенсивностей полей излучения лазера от времени. $F=|E_+|^2+|E_-|^2$. Коэффициент усиления равен $g = 1.5 \text{ ps}^{-1}$, (б) 10.5 ps^{-1} .

При данных начальных условиях наблюдается импульсный синфазный затухающий режим излучения с малым различием интенсивностей двух волн. Данный процесс может быть вызван взаимным влиянием оптических полей; потерей энергии в резонаторе, а также специфической структурой активной зоны, благодаря которой коротковолновое излучение частично поглощается в длинноволновых квантовых ямах. В случае, когда коэффициент усиления равен 1.5 ps^{-1} выход на стационарное состояние не происходит. Это вызвано тем, что коэффициент затухания сравнительно велик. При значении коэффициента усиления 10.5 ps^{-1} система перешла в стационарное состояние за время порядка 3 нс. На рис. 4 приведена зависимость интенсивностей установившихся стационарных полей от коэффициента усиления. Пороговые значения коэффициентов усиления для двух длин волн, при котором начинается генерация излучения, практически одинаковы и равны 1 ps^{-1} .

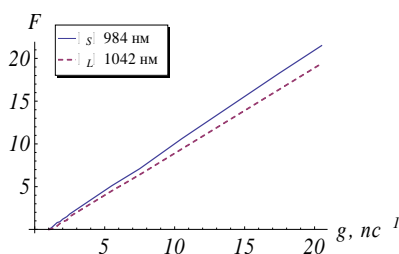


Рис. 4. Зависимость интенсивностей полей излучения лазера после установления стационарного состояния от коэффициента усиления. $F=|E_+|^2+|E_-|^2$.

Заключение

Проведен анализ динамики поверхностно-излучающего лазера с вертикальным резонатором. Импульсное излучение на двух длинах волн синхронизовано по фазе, но различно по интенсивности. Наблюдается линейная зависимость интенсивности полей излучения лазера от коэффициента усиления, с ростом которого, также, сокращается время перехода системы в стационарное состояние.

Список литературы

1. Iga, Kenichi // IEEE J. of Sel. Top. in Quant. Electron. 2000. V. 6. P. 1201–1215
2. Leinonen T., Morozov Y.A., Härkönen A., and Pessa M.// IEEE Photonics Technology Letters. 2005. V. 17. No. 12. P.12-14

3. Van Tartwijk G. H. M. and Lenstra D. // Quantum Semiclass. Opt. 1995. V. 7. P. 87-143
4. San Muguel M., Feng Q., Moloney J.V. // Physical Review A. 1995. V.52. No.2. P.1728-1739

Усиление направляемых мод планарного активного волновода с фотонной запрещенной зоной

А. Пластун, А. Колюхов

В рамках модели, использующей комплексный показатель преломления, исследовано усиление в планарных оптических волокнах с фотонно-кристаллической оболочкой. Рассмотрено влияние усиления на моды высших порядков. Показано, что путем изменения размеров активной сердцевинки волокна можно достичь оптимальных условий для возбуждения основной моды в многомодовых волноводах.

Введение

Изменяя геометрию сердцевинки и оболочки фотонно-кристаллического волновода можно влиять на дисперсионные свойства мод и их локализацию [1]. Эти особенности могут быть использованы, например, в частотных преобразователях, где сильная локализация необходима для появления нелинейности. Для подавления нелинейного искажения формы при усилении мощных пучков, наоборот, желательно снижение локализации светового пучка. Фотонные кристаллы с аномальной дисперсией, которая необходима для существования солитонов, используются при создании волоконных лазеров. В одном оптическом элементе с использованием фотонно-кристаллического волокна возможно совмещение свойств усиления волны и компенсации дисперсии. Исследование процесса распространения лазерного пучка в фотонно-кристаллическом волокне с сердцевинкой из иттербия и аномальной дисперсией представлено в работе [2].

Для инфракрасного диапазона длин волн перспективным является использование халькогенидных стекол. Данные стекла обладают высоким коэффициентом керровской нелинейности. Нелинейный коэффициент преломления n_2 в данных стеклах на два порядка превышает величину n_2 в плавном кварце [3]. Это позволяет создать оптические ограничители, регенераторы, солитонные лазеры для относительно низких интенсивностей световой волны.

Мы исследовали влияние усиления на моды планарной фотонно-кристаллической структуры, используя определение коэффициента усиления g через мнимую часть показателя преломления. $g=2\pi\lambda^{-1}|\text{Im}(n)|$, где λ – длина волны, $\text{Im}(n)$ – мнимая часть показателя преломления. Данный способ использовался при расчете характеристик полосковых инжекционных лазеров [4].

Модель

На рисунке 1а схематически показан фотонно-кристаллический волновод. Сердцевина волновода является дефектом фотонно-кристаллической структуры, поскольку нарушает ее периодичность. Фотонный кристалл образован слоями с высоким показателем преломления и более низким. Для слоев в расчетах использовался показатель преломления n_h сульфида мышьяка As_2S_3 [5] и показатель преломления $n_l=n_h-0.1$. На рис.1б показаны действительная и мнимая части показателя преломления. Отрицательное значение мнимой части показателя преломления соответствует усилению.

Электромагнитное поле в волноводе распространяется вдоль координаты z . Для расчета ТЕ мод подобной структуры использовалось уравнение Гельмгольца

$$\frac{d^2 E_y}{dx^2} + k^2 n^2(x) E_y(x) = \beta^2 E_y, \quad (1)$$

где E_y – напряженность электрического поля, β – постоянная распространения, k – волновое число, $n(x)$ – поперечное распределение показателя преломления. Для ТЕ волны вектора напряженности электрического и магнитного полей имеет вид: $[0, E_y, 0]$ и $[H_x, 0, H_z]$. Задача (1) на собственные функции $E_y(x)$ и собственные значения β решалась методом плоских волн [6]. В данном методе используется разложение в ряд Фурье функций $E_y(x)$ и $n^2(x)$. Для контроля корректности расчетов результаты, полученные методом плоских волн, сравнивались с результатами, полученными методом матриц передачи [7].

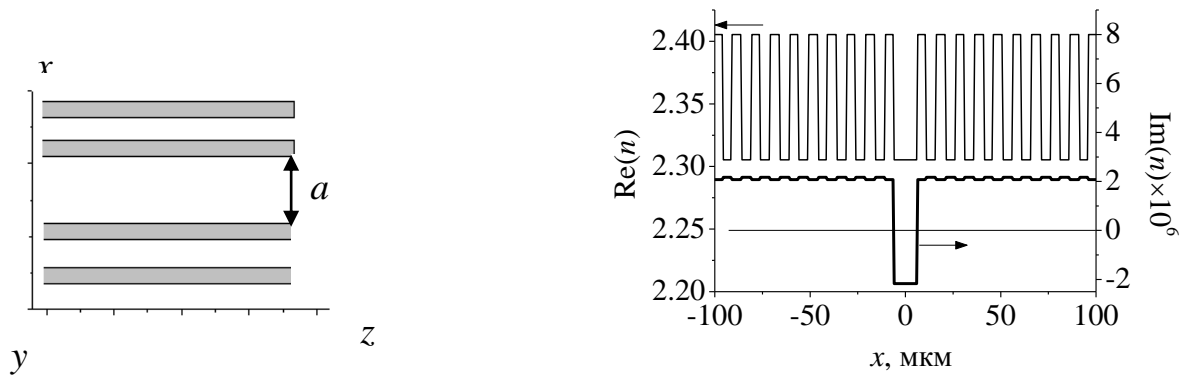


Рис.1 Планарный фотонно-кристаллический волновод. (а) Схема волновода. Параметры a – толщина сердцевины, b – толщина окружающих ее слоев. (б) Поперечное распределение действительной и мнимой частей показателя преломления.

Результаты расчетов

Мы рассматривали инфракрасный диапазон длин волн. На рисунке 2 показаны результаты расчетов эффективного показателя преломления $n_{\text{eff}} = \beta/k$. Области 1, 2, 3 соответствуют фотонным запрещенным зонам фотонно-кристаллической оболочки. В данных областях параметров в периодической структуре ТЕ-волна не распространяется. Сердцевина нарушает периодичность структуры, поэтому возникают волны (моды) локализованные вблизи сердцевины. В первой запрещенной зоне можно различить решения для двух таких волн (линии M_{11}, M_{12}), во второй – для трех (Рис.1).

На рис.1б показаны мнимые значения эффективного показателя преломления. отрицательные значения n_{eff} соответствуют усилению. На рис.1б заметно, что основная мода M_{11} первой запрещенной зоны имеет больший коэффициент усиления ($\text{Im}(n_{\text{eff}}) = -2 \times 10^{-6}$ при $\lambda = 10$ мкм) в сравнении со второй модой M_{12} ($\text{Im}(n_{\text{eff}}) = -0.8 \times 10^{-6}$ при $\lambda = 11$ мкм). Такой эффект связан с тем, что мы рассматриваем структуру с усилением только в сердцевине. В первом приближении мнимую часть квадрата эффективного показателя преломления моды можно определить через интеграл [4] [Ошибка! Залкадка не определена., стр.183]:

$$\text{Im}(n_{\text{eff}}^2) = \frac{\int \text{Im}(n^2(x)) |E(x)|^2 dx}{\int |E(x)|^2 dx}, \quad (2)$$

где $E(x)$ – поперечное распределение электрического поля ТЕ моды. Величина $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ будет максимальной у той моды, которая имеет максимальное перекрытие с функцией $\text{Im}(n(x))$. На рис.3 показаны поля мод M_{11} и M_{12} . Основная мода имеет максимум в центре

(рис.3а), тогда как вторая имеет провал (рис.3б). Именно по этой причине мода M_{12} имеет меньший коэффициент усиления. Данный эффект можно использовать для генерации основной моды в многомодовой структуре. Селекция мод будет проходить за счет подбора поперечного распределения усиления.

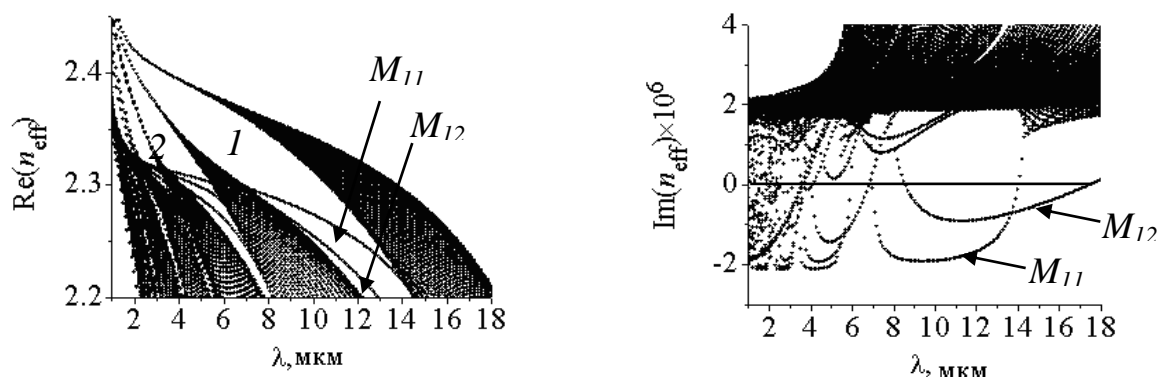


Рис.2. Эффективный показатель преломления собственных мод многослойного фотонно-кристаллического волновода с усилением в сердцевине. Параметры структуры $a=12.1$ мкм $b=2.5$ мкм. Период фотонно-кристаллической оболочки – $2b$. Первая и вторая запрещенная зона фотонно-кристаллической структуры отмечены цифрами 1 и 2 соответственно. Линия M_{11} соответствуют решению для основной моды первой запрещенной зоны, M_{12} – второй моды первой запрещенной зоны.

При уменьшении толщины дефектного слоя число мод направляемых сердцевинной уменьшается. На рисунке 4 показаны характеристики волновода при толщине центрального слоя 6.4 мкм. При таких размерах сердцевинной волновод становится одномодовым практически для всех запрещенных зон (рис.4а). В пределах каждой запрещенной зоны имеется только одно решение, соответствующее основной моде. Профили этих мод аналогичны, показанному на рис.3а. С уменьшением толщины центрального слоя усиление моды также уменьшается. Из рис.4б видно, что при $\lambda=10$ мкм для основной моды M_{11} первой запрещенной зоны $\text{Im}(n_{\text{eff}})=-0.9 \times 10^{-6}$. Тогда как при параметрах, соответствующих рис.3 мы имеем $\text{Im}(n_{\text{eff}})=-2.0 \times 10^{-6}$.

Заключение

Используя достаточно простой аппарат метода плоских волн, мы показали возможность усиления направляемых мод планарного волновода с фотонной запрещенной зоной. Фактически исследуемый тип волновода является фотонным кристаллом с дефектом. Фотонно-кристаллические структуры позволяют эффективно управлять дисперсией. Поэтому в рассмотренной фотонно-кристаллической структуре возможна компенсация дисперсии. С ростом толщины активной области рассчитанный коэффициент усиления приближается к коэффициенту усиления плоской волны. Однако при этом возникают высшие моды. Мы показали, что коэффициент усиления высших мод может быть в разы меньше, чем коэффициент усиления основной моды. Этот эффект позволяет провести селекцию высших мод и добиться одномодового режима генерации в многомодовой структуре.

Работа была выполнена при частичной поддержке грантами 09-02-00991-а и 10-02-01074-а Российского Фонда Фундаментальных Исследований.

Список литературы

1. Кившарь Ю. С., Агравал Г. П. Оптические солитоны. От волоконных световодов до фотонных кристаллов. М: ФИЗМАТЛИТ, 2005, С.648.
2. Wadsworth W.J., Knight J.C., Reeves W.H. and Russell P.St.J.// Electron. Lett. 2000. V.36. P.1452-1453
3. Troles J., Smektala F., Boudebsa G., et al. // J.of Optoelectronics and Advanced Materials. 2002. V. 4. P.729-735
4. Адамс М. Введение в теорию оптических волноводов, М.: Мир, 1984, стр.:512
5. Williams S., Rodney S., Irving H. et al. // J. of the Optical Society of America. 1958. V. 48. N. 9. P.633-636
6. Broeng J., Mogilevstev D., Barkou S. E. and Bjarklev A. // Optical Fiber Technology. 1999. V.5. P.305-330.
7. Борн М., Вольф Э. Основы оптики, М.: Наука, 1973 (2-е изд.), 721 с.

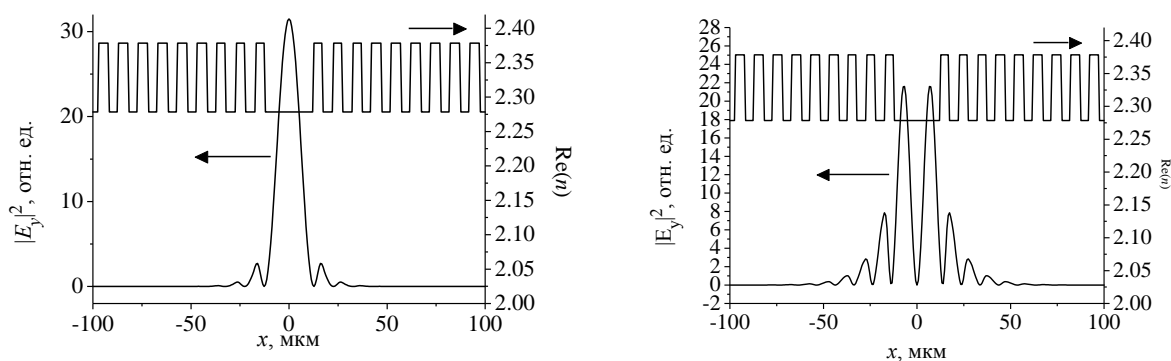


Рис. 3. Поперечное распределение интенсивности основной моды M_{11} (а) и второй моды M_{12} (б) первой запрещенной зоны. Параметры структуры такие же как и на рис.2.

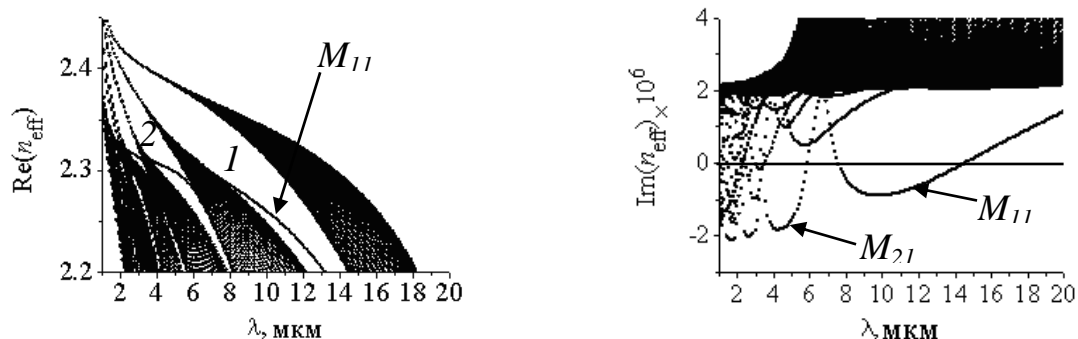


Рис.4. Эффективный показатель преломления собственных мод многослойного фотонно-кристаллического волновода с усилением в сердцевине. Параметры структуры $a=6.4$ мкм $b=2.5$ мкм. Обозначения аналогичны рис.2.

Оптические спектры отражения одномерных фотонных кристаллов на основе пористого кремния

Н.Ю. Вельк, В.Ф. Названов

Представлены результаты компьютерного моделирования спектров отражения одномерных фотонных кристаллов на основе пористого кремния матричным методом. Результатами моделирования подтверждено существенное влияние толщины и числа слоев пористого кремния на спектр отражения

одномерных фотонных кристаллов на его основе. Продемонстрирована возможность создания фильтров и зеркал для волоконно-оптических линий связи на основе одномерных фотонных кристаллов с пористым кремнием путём подбора соответствующих периодов структуры. Проведена оценка изменения коэффициента преломления пористого кремния в результате окисления фотонного кристалла на его основе по известным из литературы экспериментальным данным.

Введение

Сложно представить современную жизнь без кремниевых технологий. Именно кремнию из всех полупроводников отдается предпочтение при создании электронных приборов. Ведущее положение кремния связано с широким набором положительных свойств, многие из которых отсутствуют у других полупроводниковых материалов: как химический элемент кремний широко распространен в природе, он технологичен, инертен в обычных условиях, выдерживает высокие температуры, сопровождающие процесс изготовления приборов и интегральных схем. Однако монокристаллический кремний имеет и недостатки - в частности, его нельзя использовать для создания светоизлучающих приборов. Светоизлучающие структуры широкого спектрального диапазона изготавливают на основе других полупроводников: *GaAs*, *GaP*, *GaN*, *ZnS*, *ZnSe* и др., но решение этой задачи все же возможно в рамках кремниевой технологии [1]. Один из подходов заключается в формировании на поверхности или в объеме диэлектрических материалов (например, *SiO₂*) кремниевых кристаллов нанометровых размеров. Монокристаллический кремний, пронизанный сетью пор (пустот), получил название *пористого кремния*. Такой материал обладает не только светоизлучающими, но и другими уникальными свойствами и является перспективным материалом современной микро-, нано- и оптоэлектроники и биомедицинской техники [1-9].

Впервые пористый кремний был получен американским исследователем А. Улиром ещё в 1956 г. в ходе исследования процесса электрохимической полировки поверхности кремния в водных растворах *HF* (такая операция необходима для придания рабочей поверхности идеально гладкого, зеркального состояния). В ходе травления было обнаружено, что при определенных режимах (низкой плотности анодного тока и высокой концентрации *HF* в электролите) вместо процесса электрополировки наблюдалось образование окрашенных пленок на поверхности кремния. Было установлено, что цветные слои имеют в своем объеме сеть мельчайших пор. В течение довольно долгого времени изучение физических свойств пористого кремния проводилось недостаточно активно. Главным образом, интерес исследователей был сосредоточен на изолирующих свойствах пористого кремния. Оптические же свойства пористого кремния интересовали только в плане его применения в качестве антиотражающего покрытия. Однако начиная с 1990 г., когда английский исследователь Л. Кэнем связал фотолюминесценцию пористого кремния с квантово-размерным эффектом в кремниевых нанокристаллах, ситуация существенно изменилась. Пористый кремний и, в том числе, его оптические свойства стали объектом многочисленных исследований.

Одной из причин успеха пористого кремния является простота процесса изготовления на его основе сложных многослойных оптических структур, таких как одномерные *фотонные кристаллы*. Создание структур с фотонными запрещенными зонами на основе пористого кремния представляется важным в связи с возможностью решения ряда актуальных задач прикладного и фундаментального характера, включая управление параметрами коротких световых импульсов, создание новых типов брэгговских отражателей, разработкой компактных оптических линий задержки и других устройств [9,10].

Основной способ описания многослойных фотонно-кристаллических структур (одномерных фотонных кристаллов) – это измерение их спектра отражения и пропускания. В таких системах положение фотонных запрещенных зон определяется

толщинами и показателями преломления слоёв. Так в многослойной системе, образованной чередующимися слоями с эффективными показателями преломления n_1, n_2 и толщинами a и b соответственно, условие возникновения фотонной запрещённой зоны с центром на длине волны λ будет иметь вид: $n_1a + n_2b = \lambda/2$. Отметим, что величина коэффициента отражения, а также крутизна границ получающейся фотонной запрещённой зоны определяются числом периодов в многослойной структуре. Нарушение периодичности является аналогом дефекта в твёрдом теле и ведёт к возникновению узких полос пропускания в спектрах [2].

Форма спектра отражения периодических структур (в частности фотонных кристаллов) может быть рассчитана с использованием различных методов [1,11-13]. Существует много периодических сред, для которых представляется возможным найти лишь приближенное решение системы уравнений Максвелла. В этом случае обычно используют один из двух подходов: первый из них основан на так называемом формализме блоховских функций, а второй – на теории связанных волн (мод). В противном случае решение задачи о распространении электромагнитного излучения в периодических слоистых средах позволяет получить более точный *матричный метод*.

Целью настоящей работы явился расчёт спектров отражения одномерных фотонных кристаллов на основе пористого кремния матричным методом при использовании параметров пористого кремния, известных из литературы, с помощью пакета программ Mathcad14. Прежде чем перейти к рассмотрению результатов нашего численного эксперимента, ознакомимся с основами физики фотонных кристаллов и пористых полупроводников.

Фотонные кристаллы: понятие, классификация, применение

С общей точки зрения, фотонный кристалл представляет собой среду, в которой искусственно создано дополнительное «поле» с периодом, на порядки превышающим период основной (кристаллической) решетки и сопоставимым с длиной волны взаимодействующего излучения. Такое поле получают периодическим изменением показателя преломления n среды – в одном, двух или трех измерениях. В соответствии с этим выделяют одномерные, двумерные и трёхмерные фотонные кристаллы (*1D-, 2D- и 3D-структуры*) [15-19].

Вследствие периодичности фотонного кристалла собственные электромагнитные состояния в нём являются блоховскими волнами, поэтому для описания фотонных кристаллов применимы известные из физики твёрдого тела понятия – квазиимпульс, закон дисперсии, обратное пространство, зоны Бриллюэна и т.д. В результате распространение света в фотонных кристаллах оказывается аналогичным движению электрона в периодическом потенциале кристалла, создаваемом ядрами атомов. В частности, для некоторого спектрального диапазона на периодическом возмущении возникает запрет на распространение света в некоторых направлениях, то есть имеет смысл ввести понятие *фотонной запрещённой зоны*. Возникновение запрещённых зон в фотонных кристаллах связано с тем, что для волн определённых длин на границе зоны Бриллюэна возникает условие брэгговского отражения, и электронная волна отражается от границы зоны. Это равносильно тому, что возникает стоячая волна, и групповая скорость данной волны равна нулю.

Следует отметить, что *полная* запрещенная зона для фотонов существует только в случае трехмерных фотонных кристаллов. Слово «полная» означает, что запрещенная зона реализуется для произвольных ориентаций волновых векторов, т.е. для фотонов, распространяющихся в произвольном направлении. В двумерных и одномерных фотонных кристаллах запрещенная зона существует только для фотонов, которые распространяются в некотором телесном угле - достаточно широком в первых и

значительно меньшем во-вторых. Несмотря на «неполноценный» характер зон в случае двумерных и одномерных фотонных кристаллов, они тоже интересны для приложений, поскольку обладают многими характерными особенностями полной запрещенной зоны.

Начало эпохи фотонных кристаллов относят к 1987 году, связывая его с двумя публикациями, которые привлекли огромное внимание благодаря указанию в них на два исключительно важных следствия, вытекающих из наличия щели в спектре фотонов. Эти положения сводятся к следующему. Во-первых, в области полной фотонной запрещенной зоны невозможно спонтанное излучение, для которого требуется наличие собственных состояний в спектре (плотности состояний) излучаемых фотонов. В частности, электронно-дырочная рекомбинация должна полностью подавляться, если частота оптического перехода попадает в фотонную запрещенную зону образца. Во-вторых, фотоны могут локализоваться на диэлектрических дефектах фотонного кристалла, приводя к образованию необычных фотонных состояний, включая связанные атомно-фотонные состояния.

Наличие связанной с периодичностью кристалла запрещенной зоны в спектре собственных электромагнитных состояний кристалла есть то уникальное свойство фотонного кристалла, с которым принято связывать возможные революционные события в технике оптической связи, физике лазеров и оптической компьютерной технологии. Именно оно предоставляет возможность эффективно управлять световым потоком в фотонном кристалле и создавать резонаторы, фильтры, зеркала для волоконно-оптических линий связи, низкопороговые полупроводниковые лазеры, элементы интегральной оптоэлектроники (переключатели, модуляторы, транзисторы, ограничители).

Ширина спектра применимости конкретного фотонного кристалла во многом определяется свойствами входящих в его состав материалов. С точки зрения простоты технологии изготовления, распространённости в природе необходимых элементов, перспектив управления параметрами весьма перспективным представляется создание одномерных фотонных кристаллов на основе пористого кремния.

Пористые полупроводники: свойства, характеристики, теория эффективной среды Бруггемана

Электрохимическое травление твёрдых тел, приводящее к росту пор нанометрового размера и формированию нанокристаллов, стало одним из способов создания полупроводниковых сред с новыми свойствами, называемых *пористыми полупроводниками* [14]. Физические свойства пористых полупроводников отличаются от свойств исходного материала. Можно выделить три основные причины такой модификации: 1) квантово-размерные эффекты для нанобъектов, размеры которых сопоставимы с длиной волны де Бройля электрона; 2) поверхностные эффекты, связанные с появлением новых электронных и фононных состояний поверхности, площадь которой заметно (иногда на несколько порядков) увеличивается после образования пор; 3) локальные поля в нанокompозитной среде, которые определяются размерами, формой и упорядоченностью нанобъектов.

Простота методики получения и возможность управлять свойствами таких структур, меняя режим формирования, делают их весьма удобными объектами для изучения физических явлений и создания новых фотонных сред. К числу важных свойств пористых полупроводников относятся меньшие, чем в объёмных материалах, показатель преломления и диэлектрическая проницаемость, что может оказаться полезным как для создания различных оптических покрытий, так и для решения задачи формирования сред с низкой диэлектрической проницаемостью (*low-k dielectrics*), весьма актуальной в свете уменьшения размеров компонентов в компьютерной индустрии [2,14]. Для практических применений важны также и весьма развитая поверхность пористых сред, возможность их

заполнения различными газами и диэлектрическими жидкостями, что позволяет использовать такие среды в качестве сенсоров.

Важной характеристикой нанокompозитных сред на основе пористых полупроводников является *пористость* – отношение объема пор к полному объему всей композитной среды. Существенным образом физические свойства пористых слоёв определяют, помимо пористости, размер пор и оставшихся нанокристаллов, расстояние между ними, а также их морфология.

В том случае, когда характерные размеры пор и нанокристаллов намного меньше длины волны излучения, наноструктурированный полупроводник можно рассматривать как однородную оптическую среду (в рамках так называемой *модели эффективной среды*), обладающую некоторым *эффективным показателем преломления*, отличным от показателей преломления веществ, образующих наноструктуру. В соответствии со многими теоретическими работами [2,3,4] наиболее корректная оценка эффективного показателя преломления многокомпонентной изотропной системы частиц нерегулярной формы (в частности, для пористого кремния - даже для достаточно малой пористости) может быть получена в рамках приближения *теории Бруггемана эффективной среды*.

Для многокомпонентной изотропной системы с эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} , состоящей из i компонент с диэлектрическими проницаемостями ϵ_i , доля которых в системе составляет f_i , формула Бруггемана имеет следующий вид:

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2 \cdot \epsilon_{eff}} = 0, \sum_i f_i = 1.$$

Большие успехи в исследовании наноструктур пористых сред достигнуты для пористого кремния (рис.1). Повышенный интерес к пористому кремнию вызван вследствие его необычной структуры, большому интервалу параметра пористости (0,3-0,8) и как следствие большому диапазону изменения абсолютных значений эффективного показателя преломления (3,99-1,28), сдвигу края поглощения в фиолетовую сторону, приводящего к смещению полосы излучения из ближней инфракрасной области в видимую часть спектра.

Одномерные фотонные кристаллы на основе пористого кремния: технология изготовления

Одним из способов создания пористых полупроводников (в частности, пористого кремния) является электрохимическое травление твёрдых тел, приводящее к росту пор нанометрового размера и формированию нанокристаллов. Формирование пор начинается на поверхности пластины, с течением времени анодной обработки концы пор все дальше продвигаются в глубь кристалла. В результате этого толщина пленок пористого кремния в зависимости от времени травления может изменяться от нескольких микрон до сотен микрон.

В зависимости от условий анодной обработки преобладают те или иные из приведенных на слайде реакции, что определяет характер процесса: образование пористого кремния или электрополировка - и его скорость. Важным фактором является величина критической плотности анодного тока - этот параметр является границей, разделяющей упомянутые процессы (образование пористого кремния или электрополировка). Образование пористого кремния имеет место только в том случае, когда плотность анодного тока ниже критической.¹

¹ Следует отметить, что до сих пор не существует развитых модельных представлений, адекватно описывающих конкретные электрофизические и химические механизмы формирования пористых структур в полупроводниковых кристаллах, недостаточно ясны причины зарождения пор и привязки направлений их распространения к различным кристаллографическим осям в решетках полупроводников, не объясняется стабильность размеров и форм вытравливаемых каналов с нанометровыми сечениями на протяжённых (десятки и даже сотни микрометров) участках их прорастания в объём кристаллов [2].

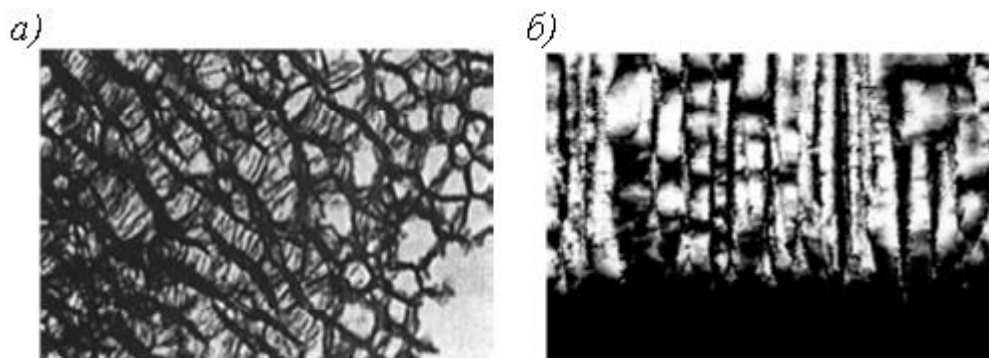


Рис. 1. а– изображение структуры пористого кремния на p-Si, полученное на просвечивающем электронном микроскопе. Размеры пор составляют около 50 нм, а кремниевые нити (темные области) имеют диаметр менее 10 нм; б– электронно-микроскопический снимок структуры макропористого кремния на p-Si. Размеры пор составляют 0,7–1,0 мкм. Темная область внизу – монокристаллический кремний [1].

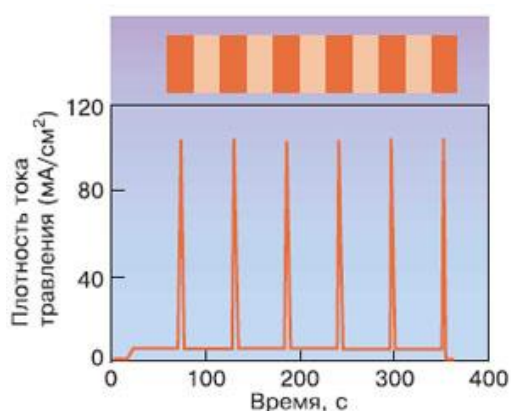


Рис. 2. Изменение во времени плотности тока травления при изготовлении многослойной структуры на основе пористого кремния.

Периодически варьируя плотность тока электрохимического травления (рис. 2) в процессе изготовления пористых полупроводников, можно в широких пределах управлять их структурными свойствами (пористость, размер и форма пор и нанокристаллов) и, как следствие, оптическими параметрами (эффективным показателем преломления, величинами двулучепреломления и дихроизма), а также модулировать толщину формируемых пористых слоёв. Таким способом формируется одномерный фотонный кристалл на основе пористого кремния.

Результаты численного эксперимента

Объектом нашего численного исследования являлся одномерный фотонный кристалл на основе пористого кремния, состоящий из двух слоёв пористого кремния (толщиной a и b соответственно) различной степени пористости, периодически повторяющихся в пространстве (рис. 3). Число пар слоёв N варьируется от 3 до 12.

В рамки данной работы не входил расчёт показателя преломления слоёв пористого кремния – мы пользовались готовыми значениями, известными из литературы [2]. При этом исследование спектра отражения объекта проводилось в области прозрачности и в согласии с работами дисперсия показателя преломления в этой части спектра не учитывалась. Показатели преломления слоёв пористого кремния в соответствии с литературными данными были приняты равными: $n_1=1,42$; $n_2=1,22$.

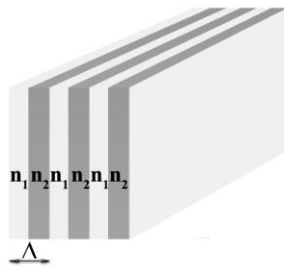


Рис. 3. Объект исследования: одномерный фотонный кристалл ($\Lambda = a + b$ – период структуры; n_1, n_2 – показатели преломления слоёв).

С помощью пакета программ Mathcad14 было проведено компьютерное моделирование спектра отражения исследуемого объекта с использованием *матричного метода*. При этом расчёт спектра проводился по следующим формулам, составляющим основу матричного метода, для *TE-волн в случае нормального падения света из среды с показателем преломления n_1* :

$$R = |r_N|^2$$

$$|r_N|^2 = \frac{|C|^2}{|C|^2 + \left(\frac{\sin K\Lambda}{\sin N K\Lambda}\right)^2}$$

$$K(k_y, \omega) = \frac{1}{\Lambda} \arccos \left[\frac{1}{2} (A + D) \right]$$

$$A = e^{ik_{1z}a} \left[\cos k_{2z}b + \frac{1}{2} i \left(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right) \sin k_{2z}b \right]$$

$$B = e^{-ik_{1z}a} \left[\frac{1}{2} i \left(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} - \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right) \right] \sin k_{2z}b$$

$$C = e^{-ik_{1z}a} \left[-\frac{1}{2} i \left(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} - \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right) \right] \sin k_{2z}b$$

$$D = e^{-ik_{1z}a} \left[\cos k_{2z}b - \frac{1}{2} i \left(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right) \right] \sin k_{2z}b$$

$$k_{\alpha z} = \left[\left(\frac{n_{\alpha} \omega}{c} \right)^2 - k_y^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \alpha = 1, 2$$

Здесь R – коэффициент отражения; r_N – амплитудный коэффициент отражения; K – блоховское волновое число; $\Lambda = a + b$ – период структуры; a и b – толщины слоёв; A, C, D – элементы матрицы передачи; $k_{\alpha z}$ – компонент волнового вектора (остающийся постоянным при распространении света в плоскости yz); n_{α} , где $\alpha = 1, 2$ – коэффициенты преломления слоёв.

Компьютерное моделирование спектров отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния при различных значениях толщины слоев a и b и при различных значениях числа слоев N

На рис. 4, 5 представлены результаты компьютерного моделирования спектров отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния при различных значениях толщины слоев a и b и при различных значениях числа слоев N (для

TE-волн в случае нормального падения света из среды с показателем преломления n_1 с использованием матричного метода и значений показателя преломления слоёв, известных из литературы).

Полученные результаты подтверждают существенное влияние этих параметров одномерного фотонного кристалла на его спектр отражения и указывают на возможность управления свойствами многослойных структур с целью получения устройств с заданными характеристиками.

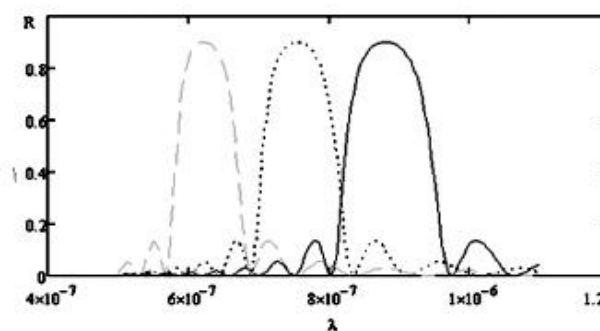


Рис. 4. Спектр отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния: сплошная линия – $a=0.155 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.18 \cdot 10^{-6}$ м; пунктирная линия – $a=0.135 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.152 \cdot 10^{-6}$ м; штриховая линия – $a=0.11 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.127 \cdot 10^{-6}$ м (для всех трёх линий $n_1=1.42$, $n_2=1.22$, $N=12$).

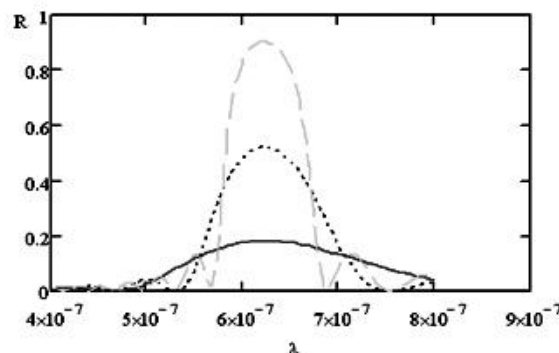


Рис. 5. Спектр отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния: сплошная линия – $N=3$; пунктирная линия – $N=6$; штриховая линия – $N=12$ (для всех трёх линий $n_1=1.42$, $n_2=1.22$, $a=0.11 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.127 \cdot 10^{-6}$ м).

Компьютерное моделирование спектров отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния с целью создания оптического фильтра для ВОЛС

Интересен вопрос возможности создания на основе одномерных фотонных кристаллов с пористым кремнием фильтров и зеркал для волоконно-оптических линий связи (ВОЛС).

Стандартные двухслойные световоды (физически представляющие собой стеклянную цилиндрическую нить (сердцевину), покрытую стеклянной оболочкой с показателем преломления меньшим, чем у сердцевины) обычно изготавливаются из кварцевого стекла (аморфной однородной изотропной среды, в которой могут распространяться продольные и поперечные упругие волны). При конструировании волоконно-оптических систем связи, когда протяжённость волоконных световодов составляет десятки и сотни километров, потери световой мощности, характеризующиеся интегральным коэффициентом поглощения α_{mn} (которые могут быть обусловлены либо поглощением, либо рассеянием света) могут оказаться существенными [20]. Результирующий эффект ослабления световой мощности можно охарактеризовать интегральным коэффициентом поглощения α_{mn} , измеряемым в м^{-1} или в дБ/км ($\alpha_{mn} [\text{дБ/км}] = 4,343 \alpha_{mn} [1/\text{км}]$). Каждый из факторов, который вносит свой вклад в ослабление передачи сигнала оптическим волокном (и дисперсию), зависит от оптической длины волны. Однако существуют полосы длин волн, где эти эффекты являются самыми слабыми, делая эти полосы (окна) самыми благоприятными для передачи. Кварц обеспечивает окна прозрачности (рис. 6) для излучения с длинами волн 1,3 мкм ($\alpha_{mn} = 0,35$ дБ/км) и 1,55 мкм ($\alpha_{mn} = 0,2$ дБ/км). Также перспективными для ВОЛС являются длины волн порядка 0,8 мкм, в которых значение коэффициента поглощения также не столь велико, как в остальной части спектра.

Варьируя период решётки (при заданном отношении показателей преломления), можно добиться положения фотонной запрещённой зоны (ФЗЗ) для данного одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния в области длин волн ($\lambda \sim 0,85, 1,3$ и 1.5 мкм), представляющей практический интерес для волоконно-оптических линий связи (т.е. продемонстрировать возможность создания фильтров на основе одномерных фотонных кристаллов на пористом кремнии для волоконно-оптических линий связи).

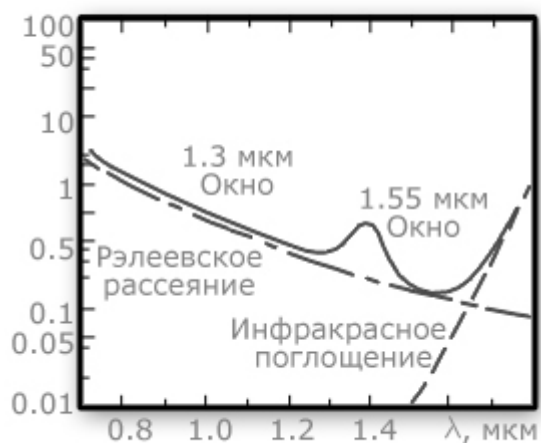


Рис.6 . Спектральные потери в кварцевом волоконном световоде [20]

На рис. 7 представлены результаты компьютерного моделирования спектров отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния для этого частного случая (с целью создания оптических фильтров и зеркал для ВОЛС) (для TE -волн в случае нормального падения света из среды с показателем преломления n_1 с использованием матричного метода и значений показателя преломления слоёв, известных из литературы). Влияние окисления на спектры отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния

Следует отметить, что существуют некоторые ограничения на применение пористого кремния (в частности, медленное окисление на воздухе), которые очевидным образом распространяются и на изготовленные из него многослойные структуры. Выходом может служить их окисление [2], что позволяет стабилизировать оптические параметры плёнок пористого кремния и повысить их прозрачность в коротковолновой области видимого света. При этом исходные величины оптических констант пористого кремния изменяются. В частности, изменяются (уменьшаются) показатели преломления слоёв, вследствие чего происходит сдвиг фотонной запрещённой зоны.

Так на рис.8 представлены спектры пропускания исходной структуры, исследуемой в литературе [2] и изготовленной из чередующихся слоёв пористого кремния разной пористости, и структуры, полученной из неё в результате окисления (прогрева с температурой 950°C в течение двух часов). Поскольку показатели преломления окисленного пористого кремния меньше, чем показатели преломления пористого кремния, положение фотонной запрещённой зоны смещается в синюю сторону (с 3000 до 4500 см^{-1}). Качество структуры при этом не испытывает заметного ухудшения: пропускание в фотонной запрещённой зоне остаётся предельно низким, в спектре сохраняются резонансы пропускания вне фотонной запрещённой зоны.

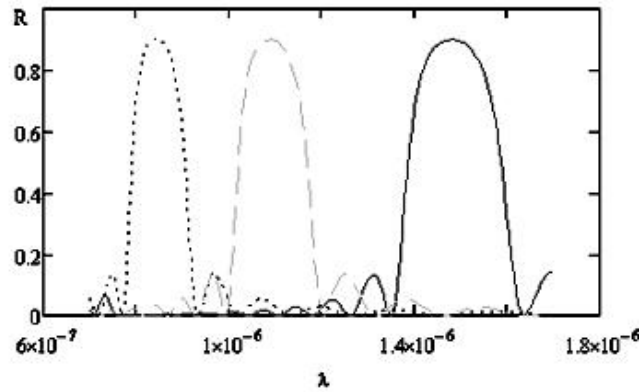


Рис. 7. Спектр отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния: сплошная линия – положение ФЗЗ на $\lambda \sim 1.5$ мкм ($a=0.25 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.3157 \cdot 10^{-6}$ м); пунктирная линия – положение ФЗЗ на $\lambda \sim 0.85$ мкм ($a=0.147 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.175 \cdot 10^{-6}$ м); штриховая линия – положение ФЗЗ на $\lambda \sim 1.3$ мкм ($a=0.199 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.127 \cdot 10^{-6}$ м и для всех трёх линий $n_1=1.42$, $n_2=1.22$, $N=12$).

Итак, для улучшения характеристик структур на основе пористого кремния их подвергают окислению; при этом изменяются параметры структуры – в частности, коэффициент преломления; в случае одномерных фотонных кристаллов на основе пористого кремния это сопровождается сдвигом фотонной запрещённой зоны.

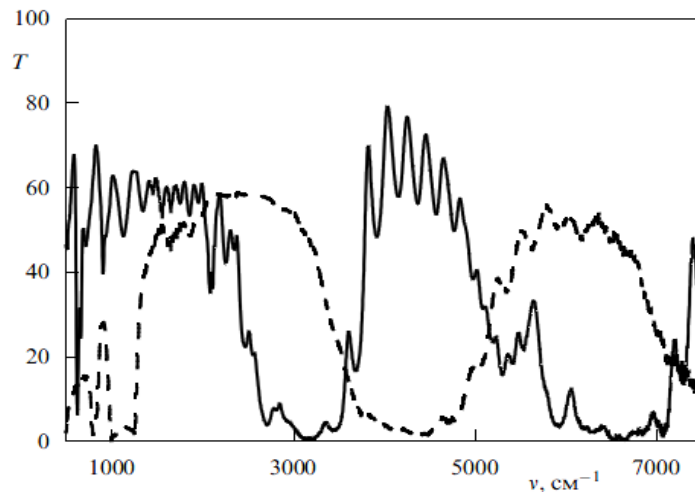


Рис. 8. Спектры пропускания многослойных структур на основе пористого кремния: исходной (сплошная линия) и полученной в результате её термического окисления (штриховая линия) [2].

На рис. 9 представлены результаты расчёта спектра отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния с заданными параметрами ($n_1=1.42$, $n_2=1.22$ - до окисления, $a=0.11 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.127 \cdot 10^{-6}$ м, $N=10$) до и после окисления, известному из выше представленных экспериментальных данных, представленных в литературе [2]. Указанные кривые позволяют произвести оценку изменения показателя преломления слоёв при окислении по сдвигу фотонной запрещённой зоны.

Величина изменения показателя преломления была оценена по спектрам, представленным на рис. 9, в соответствии с формулой:

$$\Delta \bar{n} = \bar{n}_1 - \bar{n}_2, \bar{n}_2 = \frac{\bar{n}_1 \lambda_{02}}{\lambda_{01}},$$

(где $\bar{n}_i = (n_1 + n_2)/2$, $i=1, 2$ – среднее значение показателя преломления слоёв, λ_{0i} – центр полосы фотонной запрещённой зоны рассматриваемой структуры до ($i=1$) и после ($i=2$) окисления) и составила:

$$\Delta\bar{n} = 0,2.$$

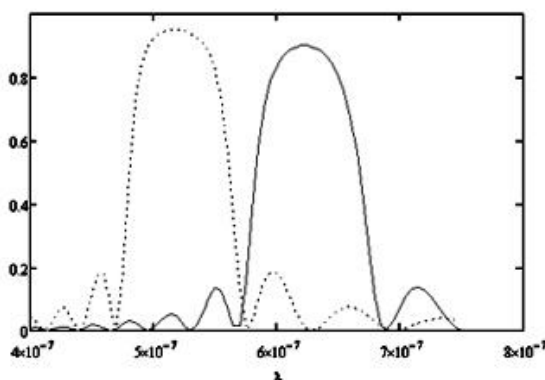


Рис. 9. Спектр отражения одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния: сплошная линия – до окисления ($n_1=1.42$, $n_2=1.22$), пунктирная кривая – после окисления ($n_1=1.22$, $n_2=1.02$ и для обеих линий $a=0.15 \cdot 10^{-6}$ м, $b=0.18 \cdot 10^{-6}$ м, $N=12$).

Таким образом, мы продемонстрировали возможность определения изменения показателя преломления структуры после окисления по сдвигу экспериментального спектра отражения.²

Заключение

В ходе работы было проведено компьютерное моделирование спектров отражения одномерных фотонных кристаллов на основе пористого кремния для (TE -волн в случае нормального падения света). Полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы:

1) на основе пористого кремния возможна разработка одномерных фотонных кристаллов с перестраиваемой фотонной запрещённой зоной для области длин волн 0,8-1,5 мкм, представляющей практический интерес для создания фильтров и зеркал, используемых в волоконно-оптических линиях связи;

2) по сдвигу области фотонной запрещённой зоны одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния в результате окисления возможна оценка изменения (уменьшения) коэффициента преломления слоёв пористого кремния в структуре фотонного кристалла при окислении.

Список литературы

1. Зимин С.П. // Соросовский образовательный журнал. 2004. №1. С. 101-107
2. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. // УФН. 2007. Т.177. № 6. С. 619-638
3. Страшникова М.И., Возный В.Л., Резниченко В.Я., Гайворонский В.Я. // ЖЭТФ. 2001. Т.120. Вып. 2(8). С. 409-419
4. Соболев В.Вал., Тимонов А.П., Соболев В.В. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 391-394

² Следует отметить, что случай падения волны из среды с показателем преломления n_1 , рассмотренный выше, является частным случаем. Однако при необходимости все выше проведённые исследования можно распространить на случай падения волны из среды показателем преломления отличным от n_1 [11].

5. Пирятинский Ю.П., Долгов Л.А., Ярошук О.В. и др. // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 108. №1. С. 75-84
6. Кашкаров П.К. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. №1.
7. Долгова Т.В., Майдыковский А.И., Мартемьянов М.Г. и др. // ЖЭТФ. 2001. Т. 73. Вып. 1. С. 8-12
8. Головань Л.А., Желтиков А.М., Кашкаров П.К., и др. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. Вып. 4. С. 274-279
9. Названов В.Ф. Одномерные фотонные кристаллы в задачах: Учебное пособие – Лулу Пабблишинг, 2010
10. Searson P.C. // Appl. Phys. Lett. 1991. № 59(7). С. 232-233
11. Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах – М.: Мир, 1987
12. Басс Ф.Г., Булгаков А.А. Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками – М.: Наука. Физматлит., 1989
13. Хасс Г. Физика тонких пленок – М.: Мир, 1967
14. Чурюмов Г., Максимов И., Устьянцев М. // Успехи современной радиоэлектроники. 2005. № 11. С. 35-46
15. Joannopoulos J.D., Mead R.D., Winn J.D. Photonic crystals. Molding the Flow of Light. Princeton Univ. Press, 1995
16. Звездин А.К. // Природа. 2004. №10. С. 12 – 22
17. Васильев В.Н., Беспалов В.Г. // Информационные технологии. 2007. с. 88–107
18. Такума Х. Физика полупроводниковых лазеров: Пер. с японск. – М.: Мир, 1989
19. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии – М.: Техносфера, 2004
20. Кульчин Ю.Н. Распределённые волоконно-оптические излучательные системы – М.: Физматлит, 2001

Распространение оптических импульсов среднего инфракрасного диапазона в диэлектрических волноводах

В.А. Разуков, Е.А. Романова, А.И. Коныхов

Целью данной работы явилось создание численной модели распространения импульсного излучения инфракрасного диапазона в планарных диэлектрических волноводах с учетом материальной и волноводной дисперсии, и изучение уширения импульса в волноводах из халькогенидного стекла в зависимости от длины волны. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых халькогенидных материалов и волноводных структур, обладающих необходимыми нелинейными и дисперсионными свойствами.

Введение

В телекоммуникационных системах и устройствах средой распространения лазерных импульсов являются диэлектрические волноводы – практически идеальная нелинейная среда с точки зрения изучения и использования нестационарных волновых явлений. Именно в них удалось выполнить тонкие эксперименты по возбуждению и взаимодействиям оптических солитонов, исследовать модуляционные неустойчивости сильных световых волн, многие особенности нестационарного вынужденного рассеяния.

Длительности световых импульсов, генерируемых современными лазерными системами, могут составлять всего несколько периодов световых колебаний. Линейное распространение таких импульсов даже в слабо диспергирующей среде кардинально отличается от привычного распространения волновых пакетов с неизменной групповой скоростью. Дисперсия может чрезвычайно сильно изменить форму коротких импульсов. При специальном подборе начального импульса и знака дисперсии появляются возможности целенаправленного управления его формой, сильного сжатия. Вот почему изучение распространения импульса именно в волноводах представляет особый интерес.

Распространяясь в волноводе, излучение испытывает, помимо дисперсии, влияние таких его характеристик, как поглощение, рассеяние.

Поглощение оптического излучения в материалах вызвано квантовыми переходами между различными молекулярными уровнями. Например, в кварцевом стекле (SiO_2) пик поглощения приходится на длину волны 9.2 мкм. Кроме того, в стеклянных волокнах большую роль играют примеси гидроксильных ионов OH^- , а также переходных металлов Fe, Ni, Cr, V, Cu, которые приводят к большой неравномерности характеристики затухания. Теоретически, минимальные оптические потери для кварцевых стекол, с учетом потерь на рэлеевское рассеяние, составляют ~ 0.02 дБ/км, но практически наблюдаются потери 0.1-0.2 дБ на 500 м волокна.

Рассеяние оптического излучения может происходить на малых неоднородностях материалов, размеры которых сопоставимы с длиной оптической волны, в том числе на малых изгибах волноводов. Характеристика затухания стекловолокна из-за поглощения и рассеяния имеет характер "окон прозрачности" с ограниченными диапазонами частот, которые рекомендованы для систем передачи. Наибольшее применение для оптической связи имеет диапазон, который называют ближней инфракрасной зоной (0.8 - 1.675 мкм). Его использование обусловлено двумя факторами: во-первых, по шкале энергий этот диапазон соответствует ширине запрещенной зоны ряда полупроводников; во-вторых, в этом диапазоне находятся "окна прозрачности" для таких сред распространения волн как кварцевое стекловолокно и воздушная атмосфера.

Оптические волноводы изготавливаются либо в виде оптического волокна, обычно из кварцевого стекла, либо путем создания в оптическом материале волноводного слоя или канала, в котором показатель преломления n_1 выше, чем в окружающем этот канал материале n_2 . Стандартные кварцевые волноводы прозрачны для видимого диапазона длин волн и лишь для малой области инфракрасного диапазона - до 2 мкм, и поэтому неприменимы для работы в среднем и дальнем ИК-диапазоне. Для этой области спектра могут быть использованы халькогенидные стекла и волноводы.

Халькогенидные стекла являются идеальным материалом для разработки волоконно-оптических лазеров и усилителей, дистанционных датчиков, быстродействующих переключателей и других устройств, работающих в инфракрасном диапазоне длин волн от 2 до 10 мкм [1]. Особо интересна возможность создания спектроскопических волоконно-оптических датчиков, работающих в среднем ИК диапазоне. Спектры, полученные в среднем ИК, регистрируют главным образом атомные колебания в индивидуальных химических связях большинства молекул. В пределах этих спектров содержится значительная информация о молекулярной структуре исследуемого образца, и эту информацию можно извлечь современными методами обработки данных. По сравнению с жидкостными методами химического анализа, метод ИК-спектроскопии более быстрый, простой и точный. Измерения могут проводиться очень быстро, обычно время анализа составляет лишь 5-10 секунд. Не требуется предварительная подготовка образца и специальное обучение персонала. Данные спектры могут содержать информацию о физических свойствах материала, таких как размер частиц, термическая и механическая предварительная обработка, вязкость, плотность и т.п.

Значения нелинейного показателя преломления у халькогенидных стекол могут быть больше, чем у кварцевого стекла, в 100 - 1200 раз и более. Разнообразие состава халькогенидных стекол является основой для разработок новых материалов и волноводных структур, обладающих заданными нелинейными и дисперсионными свойствами. Основными халькогенидными составами являются составы на основе S, Se, Te, As, Sb, Ge.

До последнего времени халькогенидные световоды не рассматривались как среда для передачи информации в стандартных волоконных телекоммуникационных сетях, т.к. в спектральной области 1-2 мкм дисперсия групповой скорости в халькогенидных стеклах

значительно больше, чем в плавленом кварце, и, являясь нормальной ($D < 0$), составляет величины порядка нескольких сотен пс/(нм км).

Интерес к халькогенидным стеклам возник в связи с их прозрачностью в среднем ИК-диапазоне и большой керровской нелинейностью, что позволяет сократить размеры устройств фотоники, предназначенных для оптической обработки информации. Окна прозрачности зависят от состава и типичными являются показатели 0.8-7 мкм для сульфидных волокон, 1-10 мкм для селенидных и 2-12 мкм для теллуридных [2].

Особенности распространения импульсов в халькогенидных стеклах и волокнах допускают значительное управление дисперсией, что, в свою очередь, обеспечивает возможность создания плоских окон волноводной дисперсии, и многочисленных точек нулевой дисперсии, могущих включать даже спектральный диапазон линий CO₂ лазера ~10.6 мкм.

Из Рис. 1 видно, что показатель преломления халькогенидных стекол значительно больше, чем у плавленого кварца ($n_{\text{SiO}_2} \sim 1.46$).

Длина волны λ_0 , соответствующая нулю дисперсии групповой скорости ($D=0$), как показано на Рис.2, смещена в средний ИК-диапазон (в то время как у плавленого кварца $\lambda_0 \sim 1.3$ мкм). В частности, для стекла As₂S₃ материальная дисперсия равна нулю на длине волны 4.85 мкм (Рис. 2).

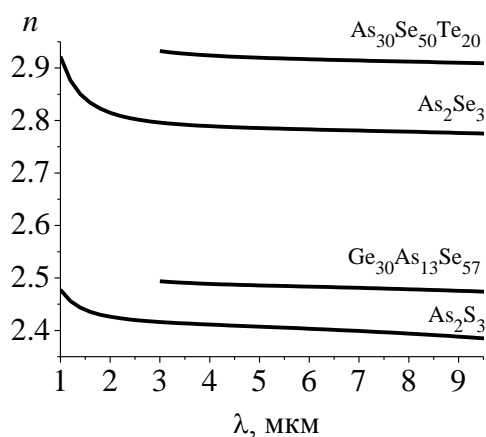


Рис.1. Дисперсионные зависимости показателя преломления халькогенидных стекол различных составов.

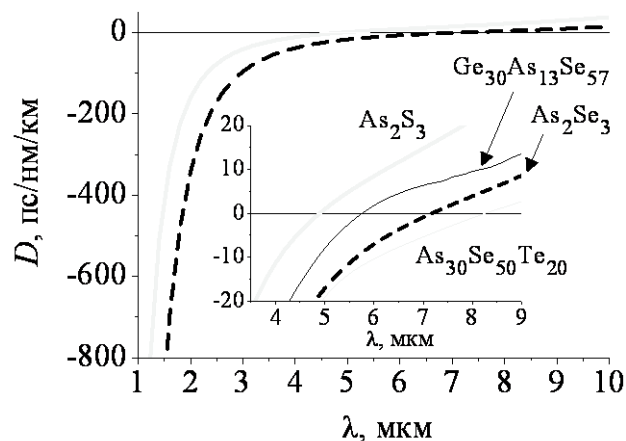


Рис.2. Зависимость дисперсии групповой скорости от длины волны в халькогенидных стеклах.

В Таблице 1 представлены значения основных параметров для стекол двух различных составов. Видно, что большие значения λ_0 , линейного и нелинейного показателей преломления соответствуют, как правило, составам стекла с меньшей шириной оптической запрещенной зоны E_g .

Таблица 1 Основные параметры халькогенидных стекол составов As₂S₃ и As₂Se₃.

Вещество	E_g , эВ	n ($\lambda=5.0$ мкм)	$n_2/n_{2(\text{SiO}_2)}$ ($\lambda=1.55$ мкм)	λ_0 ($D=0$), мкм
As ₂ S ₃	2.5	2.41	220	4.9
As ₂ Se ₃	1.75	2.78	930	7.2

Халькогенидные волноводы с малым диаметром сердцевинки (<200 мкм) выдерживают плотность мощности непрерывного излучения в 125 кВт/см² на 5.4 мкм, и 54 кВт/см² на 10.6 мкм без повреждений. В импульсном режиме пиковая мощность

импульса может достигать 1.07 ГВт/см^2 без возникновения повреждения волокон вплоть до облучения серией $1.5 \cdot 10^7$ импульсов [3].

Целью данной работы является создание численной модели распространения импульсного излучения инфракрасного диапазона в халькогенидных волноводах. При моделировании основное внимание уделялось длинам волн лазерного излучения, лежащим в среднем ИК диапазоне. Построенная модель учитывает волноводную дисперсию и нелинейные эффекты, возникающие при распространении излучения, и позволяет предсказать поведение импульсов в таких волноводах, что может быть использовано при создании халькогенидных материалов с заданными дисперсионными и нелинейными свойствами.

Модель распространения импульса

В данной работе проведено моделирование распространения ИК-импульсов в диэлектрическом планарном волноводе из халькогенидного стекла на разных длинах волн.

Численная модель строилась на основе решения уравнения

$$\frac{\partial A}{\partial z} - \beta_2 \frac{i}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + k \varepsilon_{nl} |A|^2 A = 0, \quad (1)$$

записанного в движущейся системе координат, где z – продольная координата, t – время, $\beta_2 = (\partial^2 k / \partial \omega^2)_{\omega_0}$ – коэффициент дисперсии групповой скорости во втором приближении теории дисперсии, $A = A(z, t)$ – медленно меняющаяся вдоль z огибающая импульса.

В качестве начального был выбран гауссов импульс с огибающей в виде:

$$A(0, t) = A_0 e^{-t^2 / (2\tau^2(0))}, \quad (2)$$

где A_0 – амплитуда импульса; $\tau(0)$ – начальная длительность импульса.

Рассмотрим особенности распространения спектрально-ограниченных световых импульсов в линейной ($\varepsilon_{nl} = 0$) диспергирующей среде. Во втором приближении теории дисперсии распространение светового импульса описывается уравнением (1), причем значение $\beta_2 < 0$ соответствует нормальной дисперсии групповой скорости, а $\beta_2 > 0$ – аномальной. Длительность гауссового импульса в диспергирующей среде нарастает с расстоянием:

$$\tau_u(z) = V_0(z) \tau_0 = \left[\tau_0^2 + \left(\frac{\beta_2 z}{\tau_0} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где $V_0^2(z) = 1 + (z/L_D)^2$. Из (3) видно, что изменение параметров гауссового импульса в среде зависит как от дисперсии групповой скорости β_2 , так и от начальной длительности τ_0 , которые совместно определяют дисперсионную длину $L_D = \tau_0^2 / |\beta_2|$.

При решении задачи распространения импульса в нелинейной среде ($\varepsilon_{nl} \neq 0$) исходное уравнение усложняется, в связи с чем нельзя получить аналитический результат и необходимо обратиться к численным методам.

В данной работе для решения поставленной задачи используется метод конечных разностей [4]. Как известно, точность этого метода зависит от вида конечно-разностной схемы, поэтому была использована явно-неявная конечно-разностная схема Кранка-Николсона, обеспечивающая второй порядок точности вычислений по поперечному шаг.

Построим конечно-разностную систему уравнений для нелинейного уравнения (1). Представим производные в следующем виде:

$$\frac{\partial A(z,t)}{\partial z} = \frac{A(z+\Delta z,t) - A(z,t)}{\Delta z},$$

$$\frac{\partial^2 A(z,t)}{\partial t^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{A(z,t+\Delta t) - 2A(z,t) + A(z,t-\Delta t)}{\Delta t^2} + \frac{A(z+\Delta z,t+\Delta t) - 2A(z+\Delta z,t) + A(z+\Delta z,t-\Delta t)}{\Delta t^2} \right) \quad (4)$$

Тогда уравнение (1) примет вид:

$$\frac{i\beta_2}{4} A(z+\Delta z,t-\Delta t) + \left(\frac{1}{\Delta z} + \frac{i\beta_2}{2} \right) A(z+\Delta z,t) - \frac{i\beta_2}{4} A(z+\Delta z,t+\Delta t) =$$

$$= \left(\frac{1}{\Delta z} - \frac{i\beta_2}{2} \right) \cdot A(z,t) + \frac{i\beta_2}{4} A(z,t-\Delta t) + \frac{i\beta_2}{4} A(z,t+\Delta t) + k\varepsilon_{nl} |A(z,t)|^2 A(z,t) \quad (5)$$

Для решения полученного конечно-разностного уравнения с параметрами сетки $\Delta z=0.01$, $\Delta t=0.05$ пользуемся методом прогонки [4].

Результаты

В данной работе была создана и успешно использована численная модель распространения оптических импульсов в планарном волноводе с учетом материальной и волноводной дисперсии и керровской нелинейности, и было исследовано, как процесс уширения импульса зависит от длины волны.

Условия численного эксперимента были следующие. В качестве исходного, был использован гауссов импульс, «запущенный» в халькогенидный волновод состава As_2Se_3 с начальной длительностью импульса 16 фс. Было рассмотрено распространение импульса в областях с нормальной дисперсией ($D<0$), так что пик импульса соответствовал длинам волн 2 мкм и 3,5 мкм. Здесь нелинейные эффекты должны усиливать уширение импульса, что и было продемонстрировано в данной работе. Затем был совершен переход к областям с аномальной дисперсией ($D<0$), где нелинейные эффекты должны приводить к меньшему уширению импульса при его распространении по сравнению с чисто линейной ситуацией. Для исследования были выбраны длины волн 8 мкм и 8,5 мкм, причем 8 мкм находится близко к нулю дисперсии данного состава стекла. В расчетах предполагалось, что нелинейная добавка к показателю преломления в пике импульса имеет порядок 10^{-4} . Обратимся к Рис. 3, иллюстрирующему результаты, полученные в области нормальной дисперсии. Ясно видно, что в данном случае, как линейная, так и нелинейная модели показывают замедление уширения импульса с увеличением длины волны излучения, причем значительное, но учет нелинейности приводит к несколько иным результатам. Очевидно, что на длине волны 2 мкм нелинейные эффекты приводят к более быстрому уширению импульса при его распространении, чем в линейном случае.

Характерные особенности распространения излучения в данной области хорошо прослеживаются уже на коротких расстояниях. Однако, стоит обратить внимание на импульс на длине волны 3,5 мкм. Находясь ближе к нулю дисперсии, импульс с пиковой длиной волны 3,5 мкм испытывает значительно меньшую модуляцию фазы. Поэтому вклад нелинейности становится заметным на достаточно больших расстояниях.

Перейдем к анализу области аномальной дисперсии. Результаты моделирования представлены на Рис.4 и 5 для длин волн 8 и 8,5 мкм соответственно. Для получения наглядных результатов из-за слабого проявления нелинейных эффектов было рассмотрено распространение импульса на расстояние до 1мм для импульса на 8 мкм из-за близости

нуля дисперсии. Видно, что после перехода в область $D>0$ нелинейность начинает оказывать обратное влияние на распространяющийся по волноводу импульс. При дальнейшем нарастании длины волны эффект усиливается и очевиден факт уменьшения длительности импульса по сравнению с чисто линейной моделью.

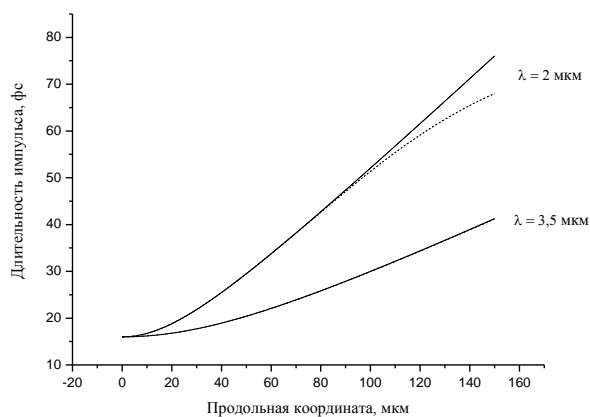


Рис.3. Продольная зависимость длительности импульса при коэффициенте дисперсии β_2 равном -7.92904 фс²/мкм для $\lambda=2$ мкм и -4.058438 фс²/мкм для $\lambda=3.5$ мкм с учетом нелинейности. Максимальная энергия импульса составила $2.22733 \cdot 10^{-15}$ Дж. Пунктирная линия – линейная зависимость, сплошная – с учетом нелинейности.

Полученные результаты можно использовать для аппроксимации разности между длительностью импульса в линейном и нелинейном режиме, как показано на Рис.6

Таким образом, анализ временной динамики ИК-импульсов в халькогенидном волноводе при различных центральных частотах импульса показал, что:

С увеличением длины волны значение коэффициента дисперсии групповой скорости также возрастает, и мы можем наблюдать меньшее уширение импульса при его распространении.

Показано, что учет керровской нелинейности при моделировании распространения оптических импульсов среднего ИК-диапазона необходим для более точного и детального описания временной динамики, так же как и точный учет материальной и волноводной дисперсии, в обеих моделях – линейной и нелинейной.

Очевидно, что с учетом нелинейной фазовой самомодуляции, мы можем наблюдать в области нормальной дисперсии ($D<0$) ускоренный рост длительности импульса при распространении по сравнению с линейной ситуацией. В области аномальной дисперсии ($D>0$) нелинейные эффекты приводят к сжатию импульса по сравнению с линейным режимом, как наглядно продемонстрировано на Рис. 6.

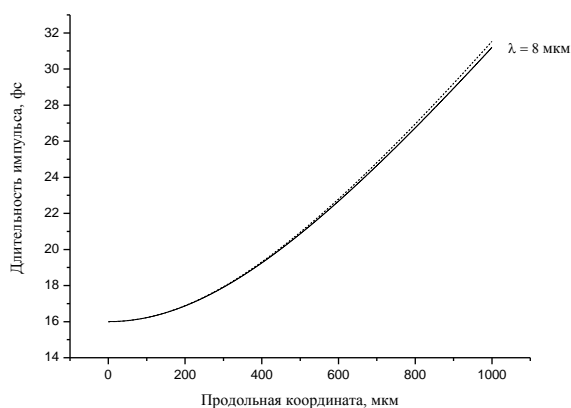


Рис.4. Продольная зависимость длительности импульса при коэффициенте дисперсии β_2 равном 0.428511 фс²/мкм для $\lambda=8$ мкм с учетом нелинейности. Максимальная энергия импульса составила $2.22733 \cdot 10^{-15}$ Дж. Пунктирная линия – линейная зависимость, сплошная – нелинейная.

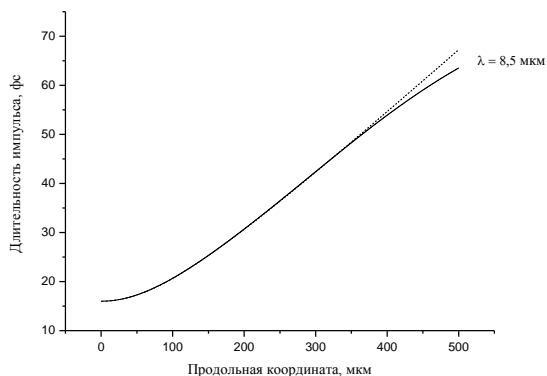


Рис.5. Продольная зависимость длительности импульса при коэффициенте дисперсии β_2 равном $2.09014 \text{ фс}^2/\text{мкм}$ для $\lambda=8.5 \text{ мкм}$ с учетом нелинейности. Максимальная энергия импульса составила $2.22733 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}$. Пунктирная линия – линейная зависимость, сплошная – нелинейная.

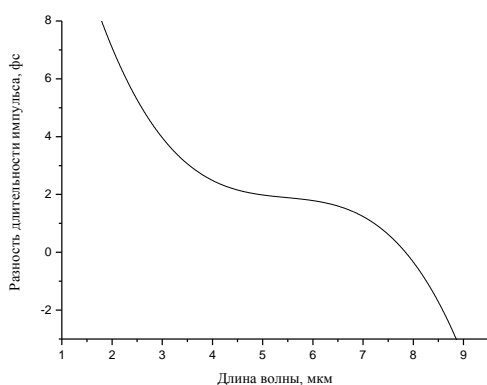


Рис.6. Нелинейное уширение импульса в сравнении с линейным уширением. Очевидно, что после пересечения нуля дисперсии несущей длиной волны, нелинейные эффекты ведут к сжатию импульса.

Представленные результаты могут быть использованы при создании новых халькогенидных оптических материалов и волноводных структур, обладающих определенными нелинейными и дисперсионными характеристиками.

Список литературы

1. Конохов А.И., Романова Е.А., Ширяев В.С. // Оптика и спектроскопия. 2010. (в печати)
2. Sanghera Jas S., Shaw L. Brandon, Aggarwal Ishwar D. // IEEE Journ. of Selected Topics in Quant.Electron. 2009. V. 15. N. 1. Jan/Feb P. 34
3. Aggarwal I. D., Busse L. E., Shaw L. B., Cole B., and Sanghera J. S., "IR transmitting fiber and applications: High-power delivery, sources, and amplifiers," presented at the Diode Laser Technol. Rev., Albuquerque, NM, Mar. 2–4 1998.
4. Самарский А.А. Введение в численные методы, М.: «Наука», 1987

Излучение атома водорода под действием импульса титан-сапфирового лазера

В.Л. Дербов, Н.И. Тенер

Введение

Ридберговские состояния вследствие большой удаленности от атомного ядра, высоких значений главного квантового числа являются классическим пределом атома.

Ридберговские атомы имеют макроскопические размеры, макроскопическое время жизни и экстремально слабую связь электрона в атоме, по причине близости энергетических уровней возбужденного электрона к континууму, отличаются высокой чувствительностью к воздействию внешних электромагнитных полей. Волновые пакеты, включающие ридберговские состояния, характеризуется чертами одновременно и квантовых, и классических объектов: им может быть свойственна локализация в пространстве, эволюция вдоль классической кеплеровской траектории.

Особые свойства таких состояний определяют их применение для изучения принципа соответствия классического предела атома, установления связей между орбитами классически хаотических систем и движением квантового волнового пакета, для решения задач управления поведением ридберговского электрона [1], сжатия электромагнитного поля в резонаторе [2].

Интенсивные исследования направлены на проектирование логических элементов квантовых компьютеров, реализацию регистров на основе ридберговских атомов [3]. В ряде существующих подходов подразумевается кодирование информации и выполнение логических операций посредством диполь-дипольного взаимодействия между двумя и более ридберговскими атомами в магнито-оптической ловушке и возможность измерения квантовых битов и управления ими при помощи резонансных лазерных импульсов [3]. Особый интерес в этом отношении представляют ридберговские состояния с максимальными значениями магнитных квантовых чисел: вследствие их предельно высоких времен жизни, именно они могут обеспечить исключительную точность логического элемента. Альтернативный подход рассматривает применение одиночного атома, кодирование многих бит информации во множестве уровней ридберговского атома, в виде волнового пакета, и осуществление логических схем между битами, которые таким образом закодированы [4,5]. Исследования в данной области являются физической основой для квантовой криптографии и квантовых вычислений.

Ридберговские атомы рассматриваются в качестве возможных источников и детекторов излучения в терагерцовом диапазоне [6-8], имеющем важное значение для биофизики и материаловедения. Соответственно, волновые пакеты, включающие ридберговские состояния, также могут представлять интерес в данном смысле, поэтому оправданным является исследование возможности их применения в этом качестве.

Были предложены различные способы теоретического описания ридберговских волновых пакетов [9] и методы их экспериментального получения, основанные на взаимодействии атома с различными комбинациями специально подобранных внешних полей [10-15]. Один из способов получения ридберговских волновых пакетов подразумевает действие на атом водорода короткого лазерного импульса высокой интенсивности [12-15]. Данный метод интересен тем, что открывает возможность формирования локализованных волновых пакетов, ограничиваясь только лазерным возбуждением, в отличие от других сложных технологий. Особую актуальность такая методика приобретает в настоящее время, в связи с созданием сверхмощных лазерных систем [16] с параметрами подходящими по интенсивности для решения исследуемой проблемы.

В данной работе представлены результаты численного моделирования взаимодействия импульса титан-сапфирового лазера с атомом водорода. Исследуется процесс формирования локализованного волнового пакета под действием лазера. С учетом сверхмалой длительности импульса и высокой интенсивности лазерного поля были рассмотрены как переходы на дискретные уровни, включая состояния с высокими значениями квантовых чисел, так и переходы в состояния непрерывного спектра.

Особенностью рассматриваемой задачи является то, что несущая частота титан-сапфирового лазера существенно отличается от частот переходов между состояниями

дискретного и непрерывного спектра. Мы имеем дело со сверхсильным, сверхкоротким и сильно нерезонансным воздействием на атом, что вызывает необходимость прямого непertурбативного решения уравнения Шредингера и практически исключает интерпретацию результатов в терминах переходов с поглощением/испусканием определенного числа фотонов.

На основе полученного решения уравнений для амплитуд заселенностей исследуются спектральные характеристики излучения атома и возможность генерации в терагерцовом диапазоне под действием импульса титан-сапфирового лазера. Для решения этой задачи рассматривается временная эволюция среднего значения дипольного момента и рассчитывается его спектр Фурье.

Модель взаимодействия атома водорода с лазерным импульсом

Для исследования динамики заселенностей в атоме численно решается уравнение Шредингера для амплитуд заселенностей в базисе стационарных состояний атома водорода дискретного и непрерывного спектра. Для ограничения числа уравнений, непрерывный спектр задается в дискретном представлении [15], с использованием набора состояний, заданных через равные значения волнового числа k . Всего учитывалось двадцать состояний непрерывного спектра с энергиями от 0 до 0,3 в атомных единицах.

Ранее другими авторами [17] было показано, что дипольное приближение действует для переходов между уровнями со значениями главных квантовых чисел до 20. Поэтому исследование динамики заселенностей под действием лазерного поля выполнялось для дискретных уровней со значениями главного квантового числа $n = 1 \div 20$. Лазерное поле предполагается циркулярно-поляризованным, поэтому в используемую модель включены только переходы, соответствующие правилам отбора $\Delta l = 1, \Delta m = 1$, где l и m орбитальное и магнитное квантовые числа. Предполагается, что перед действием импульса атом находится в основном состоянии. Волновая функция такой системы может быть представлена в виде суперпозиции собственных состояний дискретного и непрерывного спектра атома водорода [18]:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n \sum_{l=m} C_{nl}(t) R_{nl} Y_{l,m=l} + \sum_k \sum_{l=m} C_{kl}(t) R_{kl} Y_{l,m=l} w_k, \quad (1)$$

где $C_{nl}(t)$ и $C_{kl}(t)$ - амплитуды заселенностей дискретных уровней и состояний непрерывного спектра; R_{nl}, R_{kl} - радиальные функции состояний дискретного и непрерывного спектра; $Y_{l,m}$ - сферическая функция; $w_k = k^2 \Delta k$ - весовой множитель.

Первая сумма в выражении (1) представляет стационарные связанные состояния, вторая – состояния непрерывного спектра. Для учета необратимого характера ионизации в уравнения для амплитуд заселенностей вводилась феноменологическая ширина уровня для состояний непрерывного спектра:

$$\Gamma_k = \Delta E_k \alpha, \quad (2)$$

где $\Delta E_k = E_{k+1} - E_k$, E_k - энергия состояния для данного k ; α - константа. Нами выполнялось исследование для $\alpha = 1$.

Формирование волновых пакетов, включающих состояния с высокими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел, происходит в результате многократных переходов между состояниями континуума и дискретными уровнями [18]. Для описания подобных эффектов рассматривались состояния дискретного и непрерывного спектра с l и m до 10. Учитывались все возможные переходы между ними. Система уравнений для амплитуд заселенностей в этом случае может быть представлена в виде (3)

$$\frac{dC_{nl}(t)}{dt} = i \sum_k \sum_{l'=l\pm 1} d_{nl}^{kl\pm 1} \exp[\pm i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{kl\pm 1}(t) w_k + i \sum_{n'} \sum_{l'=l\pm 1} d_{nl}^{n'l\pm 1} \exp[i(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})t] E(t) \cdot C_{n'l\pm 1}(t)$$

$$\frac{dC_{kl}(t)}{dt} = -\frac{\Gamma_k}{2} C_{kl}(t) + i \sum_n \sum_{l'=l\pm 1} d_{kl}^{n'l\pm 1} \exp[\pm i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{n'l\pm 1}(t) \quad (3)$$

где $d_{nl}^{kl\pm 1}$, $d_{nl}^{n'l\pm 1}$, $d_{kl}^{n'l\pm 1}$ - дипольные матричные элементы переходов; $E(t)$ - напряженность внешнего электрического поля. Огибающая импульса задается гауссовой формы, так что полное поле импульса $E(t) = E_0 \cdot \exp[-(2(t-t_0)/T)^2] \sin(\omega t)$, T - продолжительность импульса, E_0 - амплитуда импульса, ω - его несущая частота, t_0 - центр импульса. Для моделирования использовались параметры импульса существующей мультитераваттной лазерной системы [16].

Такой подход позволяет удовлетворительно описать динамику заселенностей в системе. Необходимо отметить, что в выражении (3) при $n'=n$ учитываются «горизонтальные» переходы между подуровнями с одинаковым значением главного квантового числа.

Предполагается, что атом в начальный момент времени находится в основном состоянии. Поэтому начальные условия к системе уравнений для амплитуд заселенностей (3) могут быть представлены в виде: $C_{10}(0) = 1$, для $n=1, l=0$; $C_{nl}(0) = 0$, для состояний дискретного спектра с $n = 2 \div 20$; $C_{kl}(0) = 0$ для всех состояний непрерывного спектра.

Результаты численного моделирования

Исследования динамики заселенностей в системе показало, что под действием импульса с амплитудой $4,59 \cdot 10^8$ В/см, длиной волны 780 нм и продолжительностью 48 фс [16] наблюдается практически полное опустошение основного состояния (1,8%). Основная часть заселенности ($\approx 72\%$) теряется в результате ионизации. Оставшаяся часть распределяется между дискретными уровнями с различными значениями главного, орбитального и магнитного квантовых чисел. Распределение заселенностей дискретных уровней по n , l и m представлено на рис. 1. Поскольку несущая частота импульса принадлежит ближней инфракрасной области и намного меньше частот переходов из основного состояния в возбужденные, естественно, заселяются низколежащие возбужденные уровни, однако, заметную заселенность приобретают и уровни с n от 10 до 16.

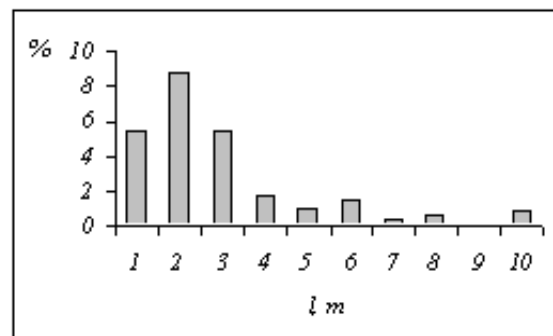
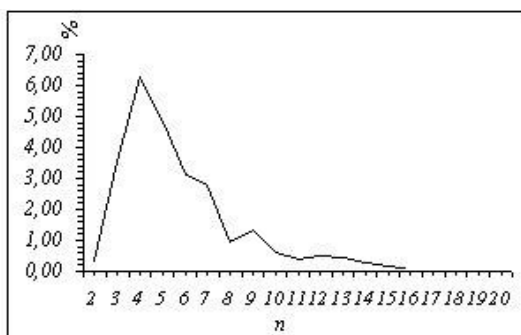


Рис. 1. Распределение заселенностей в процентах по n , l и m в атоме водорода под действием импульса титан-сапфирового лазера продолжительностью 48 фс, с длиной волны 780 нм и амплитудой $4,59 \cdot 10^8$ В/см

Распределение плотности вероятности волнового пакета сформированного в

результате действия импульса представлено на рис. 2. Полученное состояние, как видно из рисунка, характеризуется частичной локализацией, как по угловой, так и по радиальной переменной. Такая форма пакета также объясняется значительным вкладом в суперпозицию низколежащих уровней.

Изучение спектральных характеристик излучения атома

Интенсивные переходы между возбужденными уровнями, возникающие под действием лазерного импульса, также как и «горизонтальные» переходы, значительный вклад которых в динамику заселенности подтвердился в проведенных исследованиях, по частотам соответствуют терагерцевому диапазону. Это служит обоснованием спектрального анализа индуцированного излучения атома для проверки возможности использования волнового пакета ридберговских состояний в качестве источника генерации в терагерцевом диапазоне.

Рассчитаем квантовой среднее значение дипольного момента атома как функцию времени и воспользуемся результатами классической электродинамики. Найдем спектральное разложение интенсивности дипольного излучения

$$\frac{dJ_{\omega}}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi c^3} [\ddot{\mathbf{d}}_{\omega} \times \mathbf{n}]^2 \quad (4)$$

где dJ_{ω} - количество энергии излученной в результате взаимодействия в единицу времени в элемент телесного угла $d\Omega$, \mathbf{d}_{ω} - компонента Фурье дипольного момента системы.

Интенсивность излучения в заданном направлении, определяемом единичным вектором \mathbf{n} , можно найти, используя равенство

$$\ddot{\mathbf{d}}_{\omega} = -\omega^2 \mathbf{d}_{\omega} . \quad (5)$$

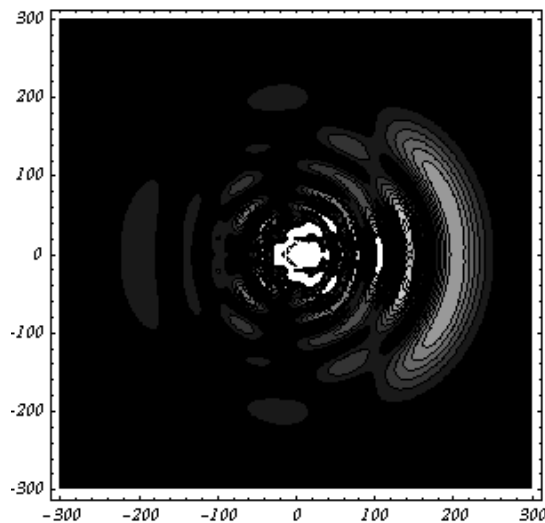


Рис. 2. Распределение плотности вероятности в атоме водорода под действием импульса титан-сапфирового лазера продолжительностью 48 фс, с длиной волны 780 нм и амплитудой $4,59 \cdot 10^8$ В/см

Исследование проводилось для импульса титан-сапфирового лазера продолжительностью 48 фс, с центральной длиной волны 780 нм и амплитудой $4,59 \cdot 10^8$ В/см, действие которого рассматривалось ранее. В результате выполненных расчетов были получены средние значения дипольного момента системы в равноотстоящие моменты времени, общим числом 200. В разложение (1) волновой функции включались собственные состояния дискретного и непрерывного спектра,

умноженные на соответствующие амплитуды заселенности, полученные в результате численного решения уравнения Шредингера

$$d(t) = \langle \Psi(\mathbf{r}, t) | \mathbf{d} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = \sum_n \sum_l C_{nl}(t) C_{n'l+1}^*(t) d_{nl}^{n'l+1} + \sum_n \sum_l C_{nl}(t) C_{n'l+1}^*(t) d_{nl}^{n'l+1}, \quad (6)$$

где $d(t)$ - среднее значение дипольного момента, \mathbf{d} - вектор дипольного момента, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ - волновая функция системы, определяемая выражением (1), $d_{nl}^{n'l+1}$ - матричные элементы дипольного момента.

Временная эволюция среднего значения дипольного момента в атомных единицах представлена на рис. 3-4.

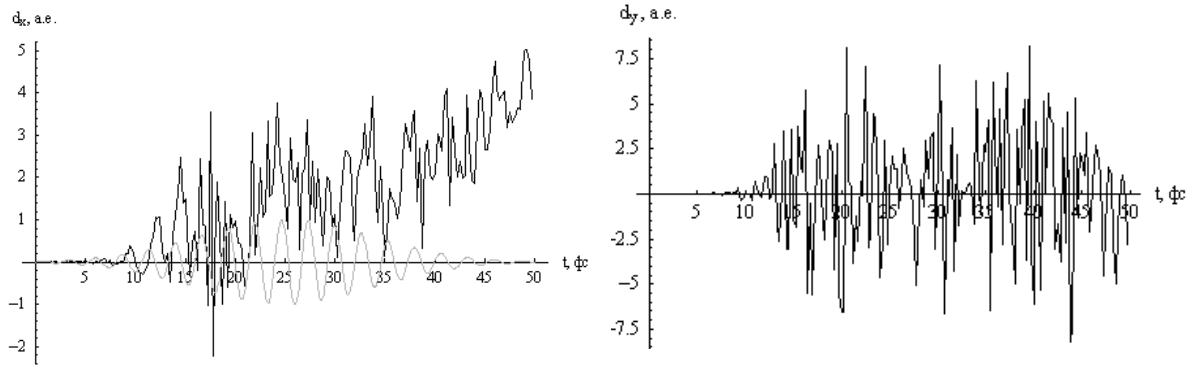


Рис. 3. Временная зависимость среднего значения x (слева) и y (справа) компонент дипольного момента (а.е.) под действием импульса титан-сапфирового лазера продолжительностью 48 фс, с длиной волны 780 нм и амплитудой $4,59 \cdot 10^8$ В/см. Серая линия – временная зависимость напряженности лазерного поля.

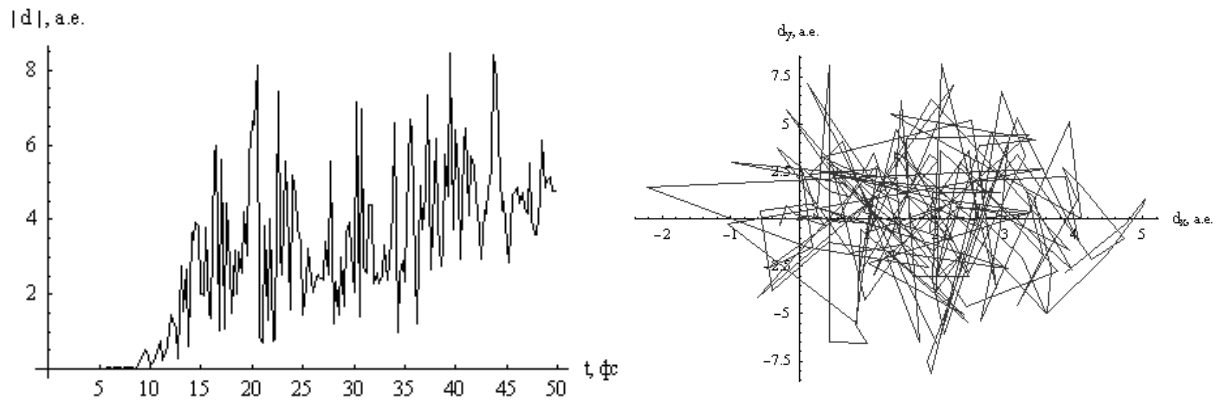


Рис. 4. Модуль и положение дипольного момента на плоскости (x, y) (а.е.) в зависимости от времени при тех же условиях, что и на рис. 3..

Построенные графики демонстрируют временную эволюцию дипольного момента во время действия импульса.

На основе рассчитанной дискретной временной последовательности средних значений дипольного момента была найдена его фурье-компонента \mathbf{d}_ω . Для этого использовалось дискретное преобразование Фурье

$$\mathbf{d}_\omega = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N d(t) e^{-i\omega t}, \quad (7)$$

где t определяет номер временного интервала, N - общее число временных интервалов, в нашем случае равное 200.

На рис. 5-7 показан фурье-образ дипольного момента. Значительная часть спектра приходится на низкочастотное излучение, в том числе в терагерцовом диапазоне.

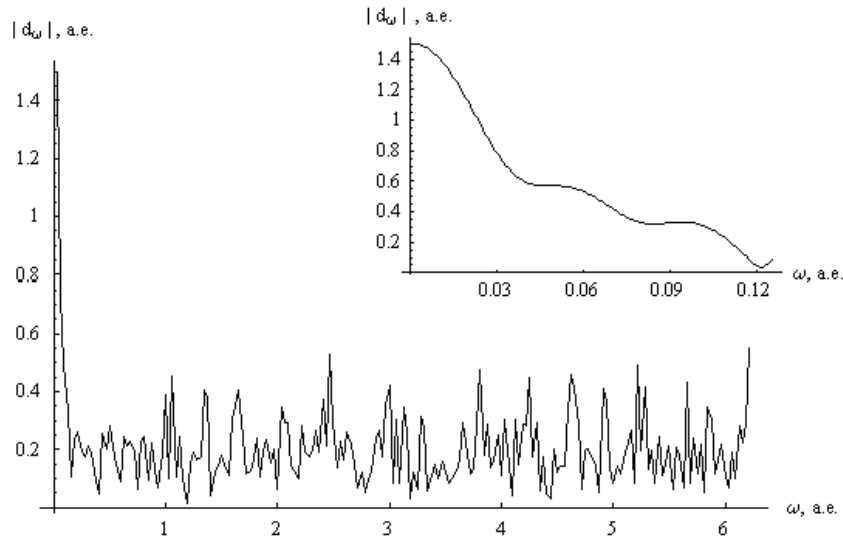


Рис. 5 Модуль фурье-образа среднего дипольного момента под действием импульса титан-сапфирового лазера продолжительностью 48 фс, с длиной волны 780 нм и амплитудой $4,59 \cdot 10^8$ В/см.

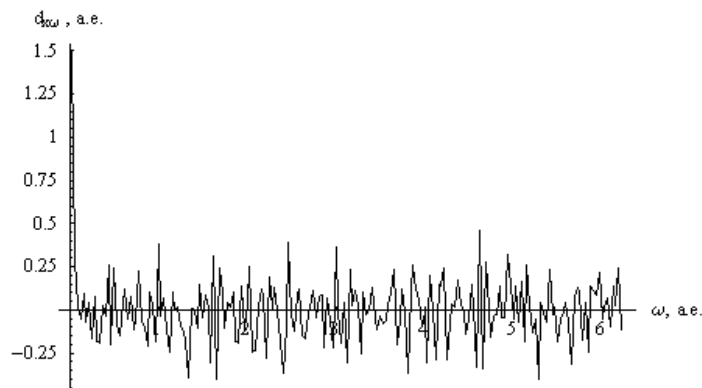


Рис. 6. x -компонента фурье-образа среднего дипольного момента при тех же условиях, что и на рис. 5

Фурье компонента \mathbf{d}_ω затем использовалась для построения спектрального разложения интенсивности дипольного излучения в соответствии с выражением (4) (рис. 8-9).

Периодическая изрезанность спектра на рис.8 – артефакт, связанный с выбором длительности конечного временного интервала, использованного для получения Фурье-образа дипольного момента. На рис.9 показана огибающая спектральной интенсивности,

представленной на рис.8. Низкие значения интенсивности в низкочастотной области связаны, прежде всего, с частотной зависимостью $\sim \omega^4$.

На основе известной плотности распределения атомов и интенсивности излучения отдельного атома можно оценить спектральную интенсивность излучения единицы объема. Из полученных результатов следует, что для оптической части спектра она может достигать заметной величины порядка $6 \cdot 10^{-4}$ а.е./ср ($\approx 10^{-4}$ Вт/ср). Для терагерцового диапазона интенсивность излучения незначительная, что объясняется зависимостью спектрального разложения интенсивности от четвертой степени частоты излучения, в соответствии с выражениями (4) и (5). В то же время, данные о незначительной величине излучения волнового пакета ридберговских состояний в терагерцовом диапазоне, совпадает с результатами других авторов, представленными в работах [6-7].

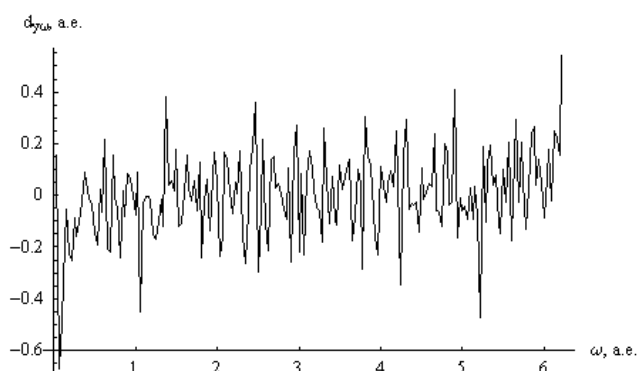


Рис. 7. у-компонента фурье-образа среднего дипольного момента при тех же условиях, что и на рис. 5.

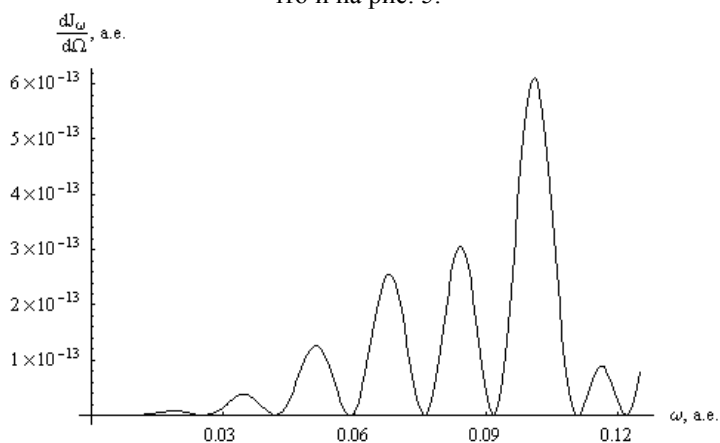


Рис. 8. Спектральная интенсивность излучения отдельного атома водорода в направлении оси z, перпендикулярной плоскости движения наведенного диполя, под действием импульса титан-сапфирового лазера продолжительностью 48 фс, с длиной волны 780 нм и амплитудой $4,59 \cdot 10^8$ В/см. Показана низкочастотная часть.

Список литературы

1. Shapiro E.A., Kalinski M., Eberly J.H. // J. Phys. B. 2000. V. 33. P. 3079-3091.
2. Kochański P., Białynicka-Birula Z., Białynicki-Birula I. // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 013811.
3. Saffman M., Walker T.G., Molmer K. // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 2313-2363.
4. Ahn J., Weinacht T.C., Bucksbaum P.H. // Science. 2000. V. 287. № 5452. P. 463-465.
5. Lozovoy V.V., Dantus M. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. P. 213-221.
6. Schafer K.J., Krause J.L. // Optics Express. 1997. V. 1. N 7. P. 210-215.
7. Schafer K.J., Krause J.L. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 10118-10125.

8. Zhou Z., Zhang D., Zhao Z., Yuan J. // Phys. Rev. A. 2009. V. 79. P. 063413.
9. Gaeta Z.D., Stroud C.R. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. N 11. P. 6308-6313.
10. Gaeta Z.D., Noel M.W., Stroud C.R. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. N 5. P. 636-639.
11. Bromage J., Stroud C.R. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. N 24. P. 4963-4966.
12. Alber G., Ritsch H., Zoller P. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. N 2. P. 1058-1064.
13. Parker J., Strong C.R. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 7. P. 716-719.
14. Wolde A., Noordam L.D., Lagendijk A., van Linden van den Heuvell H.B. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N 18. P. 2099-2101.
15. Nilsen H.M., Hansen J. P. // Phys. Rev. A. 2000. V. 63. P. 011405.
16. Wang H. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. V. 16. N 10. P. 1790-1794.
17. Madsen L.B., Hansen J.P., Nilsen H.M. // Comput. Phys. Commun. 1999. V. 120. P. 231-237.
18. Derbov V.L., Teper N.I. // Proceeding of SPIE. 2009. V. 7501. P. 75010I.

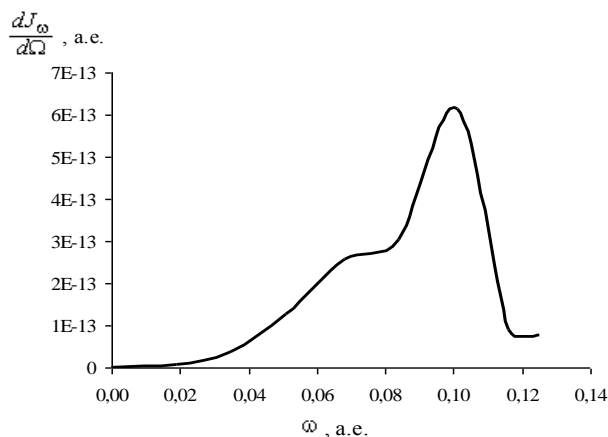


Рис. 9. Огибающая спектральной интенсивности, показанной на рис. 8.

Ионный фотоэффект в оптическом диапазоне

А.Г. Роках

Лекция посвящена краткой истории и последним результатам автора и сотрудников исследований нового внешнего фотоэффекта, вторично-ионного фотоэффекта. Обсуждается ряд новых результатов в направлении применения метода к детектированию отрицательных вторичных ионов из сульфидов кадмия-свинца, а также к распылению кремния из его соединения. Предполагается, что полученные результаты помогут в объяснении механизма обычного ионного распыления полупроводников и диэлектриков без дополнительного освещения.

Методика и результаты исследований при распылении сульфидов кадмия-свинца ионами кислорода

Парадоксы вторично-ионного фотоэффекта. Наблюдения и попытки объяснения влияния света на выход вторичных ионов начались несколько лет назад [1] при распылении кислородом высокоомных фотопроводящих пленок ограниченных твердых растворов CdS–PbS. Люди, не занимающиеся непосредственно ионным распылением, **первый парадокс** видят в том, что кванты света с энергией в несколько электрон-вольт управляют потоком ионов, имеющих в тысячи раз большую энергию. Он разрешается сравнительно легко, если вспомнить, что речь идет о вторичных ионах, и основные энергетические затраты по выходу (вторичных) ионов в вакуум относятся к первичным ионам, а свет управляет электронными процессами в полупроводниковой мишени, оказывающими влияние на увеличение (или уменьшение) числа вторичных ионов.

Следующий парадокс заключался в том, что при освещении белым светом для положительных ионов кадмия на масс-спектрометре наблюдалось уменьшение выхода, а для ионов свинца — увеличение. Эффект влияния света на выход вторичных ионов получил название вторично-ионного фотоэффекта (ВИФЭ). Причем только для кадмия этот эффект проявлялся как нормальный (уменьшение выхода ионов при освещении), поскольку известно, что атомы при ионном распылении покидают мишень в виде ионов, но поток распыляемого вещества состоит почти исключительно из нейтральных атомов. Дело в том, что при освещении происходит уменьшение электронной работы выхода в полупроводнике *n*-типа. Это увеличивает выход электронов, производящих нейтрализацию вторичных ионов (нейтрализационный или компенсационный механизм) и тем самым уменьшающих их количество. Такая особенность ионного распыления и породила указанное название ионного фотоэффекта (нормальный).

Что касается вторичных положительных ионов свинца, то их выход при освещении белым светом увеличивается. Такой вторично-ионный фотоэффект был назван аномальным. Его объяснение связано с учетом пространственно-энергетического положения свинца в системе ограниченных твердых растворов CdS–PbS и зависит также от особенностей их изготовления.

С кристаллографической и термодинамической точек зрения область твердых растворов замещения существует в основном со стороны узкозонной фазы сульфида свинца (ширина запрещенной зоны 0,4 эВ), в котором доля растворенного сульфида кадмия может быть значительной. Со стороны же широкозонного сульфида кадмия (ширина запрещенной зоны 2,4 эВ) свинца растворяется во много раз меньше [2].

Вещества, из которых были изготовлены образцы для исследований, являлись полупроводниковыми пленками твердых ограниченных растворов сульфидов кадмия и свинца. Пленки получались путем термического напыления в вакууме на подложки из слюды или стекла и имели толщину порядка 1 мкм. Полученные образцы соответствовали различным весовым долям x и $1-x$ компонент в исходной шихте состава CdS(x)–PbS($1-x$). После напыления образцы проходили температурный отжиг на воздухе при различных значениях температуры и времени отжига. По электрическим свойствам полученные ограниченные растворы являлись гетерофазным материалом, представляющим собой широкозонную матрицу твердого раствора со стороны CdS (основная фаза) с включениями узкозонной фазы твердого раствора со стороны PbS.

Еще раньше нами было сделано предположение, что повышенная радиационная стойкость пленок CdS–PbS при небольшом содержании узкозонной компоненты связана с оттоком электронных возбуждений (электронно-дырочных пар) из количественно преобладающей широкозонной фазы, условно назовем ее CdS, в узкозонную, которую условно назовем PbS. При этом генерация избыточных носителей заряда ионизирующим излучением (или светом) происходит в основном в широкозонной фазе, а рекомбинация — в узкозонной [3].

Впоследствии эта гипотеза получила подтверждение при исследованиях катодолюминесценции в пленках CdS–PbS [4], где были обнаружены яркие полосы люминесценции в области, характерной для PbS и твердых растворов CdS в PbS.

„Количественная“ проверка этой модели состоялась при объяснении зависимости выхода вторичных ионов Pb^+ от интенсивности света [5]. Экспериментальный ход этой зависимости удалось объяснить теоретическим расчетом в предположении увеличения температуры в местах скопления свинца, т. е. в узкозонной фазе при освещении. Физически ситуацию можно себе представить поступлением и электронов, и дырок в узкозонную фазу и рекомбинацией электронно-дырочных пар, которая вызывает ослабление химических связей атомов в решетке в местах узкозонных включений.

Наличие упомянутой нами длинноволновой люминесценции только укрепило это предположение.

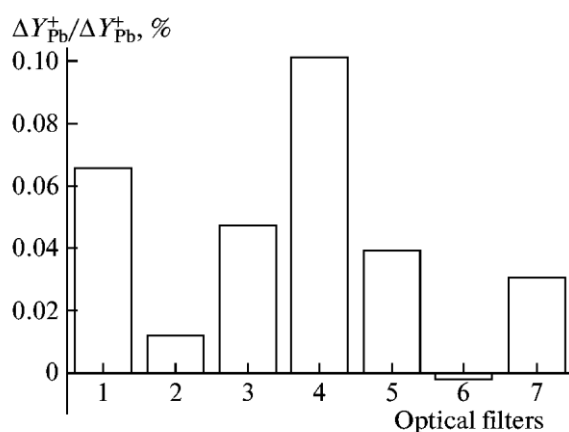


Рис. 1. Относительное изменение выхода ионов кадмия на глубине травления порядка 0.5 мкм образца CdS(0.9)–PbS(0.1) при освещении через фильтры: 1 — ЗС-3, 2 — СС-5, 3 — СС-20, 4 — ОС-17, 5 — КС-10, 6 — КС-10+ЗС-3, 7 — лампа накаливания без светофильтров.

Что касается вторично-ионного фотоэффекта, то расшатывание кристаллической решетки происходит вследствие выделения энергии при рекомбинации электронно-дырочных пар, пришедших в узкозонное включение, образующее своеобразную впадину потенциального рельефа, и сопровождается повышением температуры в узкозонной фазе. Такое локальное повышение температуры облегчает выход свинца из узкозонных участков (рекомбинационный механизм). Эксперимент показывает, что для свинца рекомбинационный механизм преобладает над нейтрализационным.

Конструктивное (путем сопоставления экспериментальных данных с расчетными) объяснение зависимости выхода свинца, а также и кадмия от интенсивности света частично разрешило парадокс кадмий–свинец (нормальный–аномальный ВИФЭ, нейтрализационный–рекомбинационный механизм) и поставило на повестку дня исследование и объяснение спектральной характеристики вторично-ионного фотоэффекта.

Как известно, спектральная характеристика любого фотоэффекта способна принести ценные сведения о закономерностях как фотоэффекта, так и характеристик самого полупроводника, в котором он происходит. Экспериментальные трудности не позволили нам пока использовать монохроматор. Вместо него применялись светофильтры из цветных стекол, характеристики которых представлены в таблице. Здесь нас ожидал очередной парадокс: свет, вырезанный цветным светофильтром, иногда оказывал более сильное влияние на выход вторичных ионов, чем исходный белый свет от лампы накаливания — парадокс „часть больше целого“ (рис. 1).

Рисунок показывает, что свет от лампы накаливания без фильтров производит меньшее действие, чем с некоторыми фильтрами. В электронном фотоэффекте, например в фотопроводимости, подобная ситуация возникает лишь при участии отрицательной фотопроводимости или оптического гашения. Ни то, ни другое не было обнаружено на наших образцах в достаточных масштабах.

Оставалось предположить, что при освещении белым светом происходит конкуренция нормального и аномального ВИФЭ. Однако, для того чтобы этими факторами управлять или хотя бы для того чтобы разобраться в их вкладе, требовалось знание спектральной характеристики ВИФЭ — теоретической или экспериментальной. Поскольку при освещении белым светом проявляются два вида ВИФЭ — нормальный (уменьшение выхода) и аномальный (увеличение выхода вторичных положительных

ионов), при расчете теоретической спектральной характеристики ВИФЭ закладывались два физических механизма (для свинца) этого эффекта: нейтрализационный (уменьшающий выход вторичных ионов) и рекомбинационный (увеличивающий выход). При этом предполагалось, что нейтрализационный механизм действует на все положительные вторичные ионы, а рекомбинационный — лишь на некоторые, поскольку он зависит от пространственно-энергетического положения атома мишени, образующего положительный ион. Теоретическая изоэнергетическая характеристика ВИФЭ была нами получена на основе формулы, выведенной ранее [6]:

$$\frac{Y^+}{Y_0^+} = \exp\left(\Delta A \frac{kT_0 - \gamma\Delta A - \varepsilon_p}{\varepsilon_p(kT_0 - \gamma\Delta A)}\right), \quad (1)$$

где γ — коэффициент локального разогрева, ε_p — энергетический параметр, зависящий от энергии распыляемых ионов и характеризующий вероятность туннелирования электрона в компенсационном механизме.

В выражение (1) заложена связь относительного выхода положительных ионов Y^+ / Y_0^+ с изменением электронной работы выхода ΔA .

В свою очередь изменение работы выхода зависит от спектрального состава света, которым освещают образец. Таким образом, для того чтобы построить спектральную кривую для ВИФЭ, нам надо знать спектральную характеристику изменения работы выхода:

$$\Delta A(\lambda)[\text{эВ}] = kT \ln \frac{I_D}{I_L(\lambda)} \quad (2)$$

где I_D — темновой ток, I_L — ток при освещении образца, λ — длина волны падающего излучения.

Фототок определялся по спектральной характеристике чувствительности $S(\lambda)[\text{А/Вт}]$:

$$I_L = I_D + S(\lambda)P. \quad (3)$$

Здесь P — мощность падающего света.

Получив экспериментально спектральную характеристику фотопроводимости и проводя последовательную подстановку (3) и (2) в (1), получаем рабочее выражение, при помощи которого можно рассчитать спектральную характеристику ВИФЭ.

Поскольку для выхода ионов кадмия при освещении белым светом был предложен лишь нейтрализационный механизм, представленная теоретическая спектральная характеристика, СХ (рис. 2) для выхода ионов кадмия показывает поэтому лишь уменьшение выхода при освещении.

Иное дело спектральная характеристика для ионов свинца (рис. 3). Для неё наблюдается различие в спектральных кривых вторично-ионного фотоэффекта при варьировании значения параметров распыления в пределах нескольких процентов. Выход кадмия совершенно не чувствителен к изменениям параметров в этих пределах из-за того, что для кадмия предполагался только нормальный механизм распыления. Математически это заложено в формуле для выхода ионов кадмия в виде очень малого значения параметра γ , при котором экспоненту можно раскладывать в ряд Тейлора по освещенности на всем диапазоне освещенностей. Для выхода свинца учтен аномальный эффект; математически это выражается во много большем значении γ , при котором экспоненту нельзя раскладывать в ряд во всем диапазоне. Там, где условие малости γ нарушается, получаем расхождение кривых [6] как на рис. 3.

Здесь в расчет заложены оба механизма, и, как мы видим, при $\lambda \approx 600\text{--}630$ нм один механизм сменяется другим. Таким образом, мы можем использовать сведения, даваемые теоретической СХ ВИФЭ, с одной стороны, для понимания механизма перехода одного

вида ВИФЭ (для ионов свинца) в противоположный, с другой — для управления характером выхода ионов Pb^+ из фотопроводящей мишени.

Следует отметить, что теоретическая СХ ВИФЭ была получена на основе экспериментальной СХ фотопроводимости лишь для состава $CdS(0.9)-PbS(0.1)$. Поэтому, если исследовать слои с большим содержанием свинца, то закономерности могут быть другими. В самом деле, исследуя экспериментально характеристики мишени состава $CdS(0.6)-PbS(0.4)$, мы получили аномальный фотоэффект и для ионов кадмия.

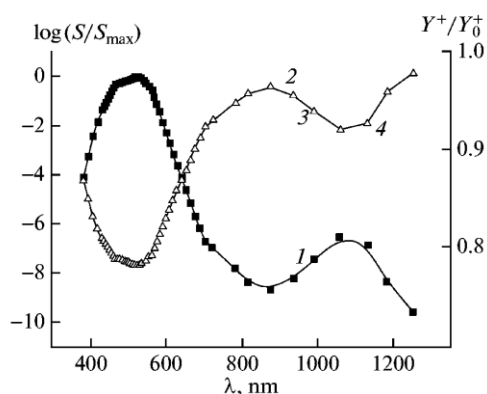


Рис. 2 Экспериментально полученный спектр относительной фоточувствительности S/S_{max} и относительного выхода ионов кадмия, рассчитанный по формуле (1): 1 — относительная фоточувствительность, 2–4 — относительный выход ионов Cd: 2 — $\varepsilon_p = 0.041, \gamma = 0.082$; 3 — $\varepsilon_p = 0.0451, \gamma = 0.082$; 4 — $\varepsilon_p = 0.041, \gamma = 0.1066$.

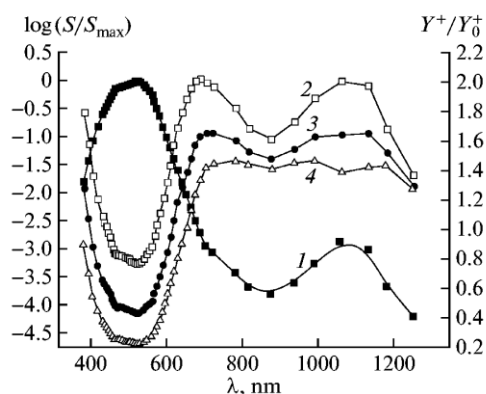


Рис. 3 Экспериментально полученный спектр относительной фоточувствительности S/S_{max} и относительного выхода ионов свинца, рассчитанный по формуле (1): 1 — относительная фоточувствительность, 2–4 — относительный выход ионов свинца, 2 — $\varepsilon_p = 0.041, \gamma = 0.082$; 3 — $\varepsilon_p = 0.0451, \gamma = 0.082$; 4 — $\varepsilon_p = 0.041, \gamma = 0.1066$.

Рис. 4 показывает, что принципиальная разница между поведением ионов свинца и кадмия, предполагавшаяся в более ранних работах, на самом деле не имеет места, поскольку в узкозонной фазе содержится не только свинец, но и кадмий. Поэтому при достаточном содержании в мишени узкозонной фазы рекомбинационный механизм превалирует над компенсационным и для кадмия.

Интересно, что область спектральной чувствительности фотопроводимости и ВИФЭ могут отличаться. Так, в спектральном диапазоне 700 нм и более фотопроводимость может практически отсутствовать, однако проявляется заметный вторично-ионный фотоэффект. Это, вообще говоря, тоже парадоксальное проявление ВИФЭ заставляло искать в указанной спектральной области хоть какую-то оптическую активность. И она была обнаружена в виде фотолюминесценции. Правда, и здесь не обошлось без парадокса. Он заключается в том, что люминесценция на краю фундаментального поглощения основной (широкозонной) фазы мишени (530 нм) имеет в несколько раз меньшую интенсивность, чем „примесная“ полоса (700–800 нм). На наш взгляд, для объяснения результатов рис. 5 необходимо учитывать то обстоятельство, что имеет место перекачка возбуждения из широкозонной фазы в более узкозонную, о чем шла речь еще при объяснении радиационной стойкости пленок этого типа, а также аномального ВИФЭ для них [1, 3].

Напомним, что яркие линии люминесценции наблюдались ранее на подобных пленочных образцах в еще более длинноволновом диапазоне, связанном с фазой на основе

сульфида свинца, при $\lambda \approx 2.5$ мкм [4]. Что касается природы люминесцентной полосы при 700–800 нм, то она, по-видимому, связана с присутствием в пленке фазы более узкозонной, чем CdS, но имеющей более широкую запрещенную зону, чем PbS.

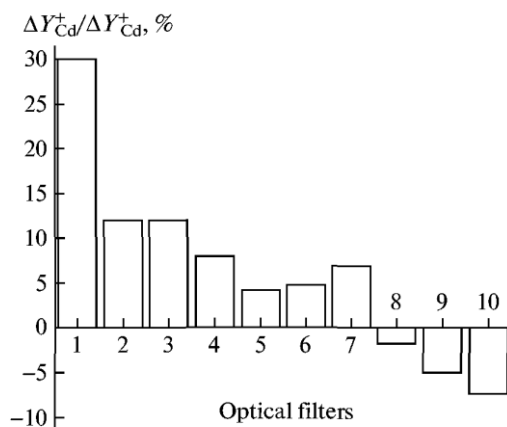


Рис. 4 Относительное изменение выхода Cd^+ для $\text{CdS}(0.6)\text{-PbS}(0.4)$ вблизи поверхности. 1 — лампа накаливания без светофильтров, 2 — СС-8, 3 — СЗС-9; 4 — СЗС-5+ЖЗС-18, 5 — ОС-14+СЗС-8, 6 — ЗС-11, 7 — ТС-10+СЗС-27, 8 — ФС-6, 9 — ЖЗС-1, 10 — ЗС-10.

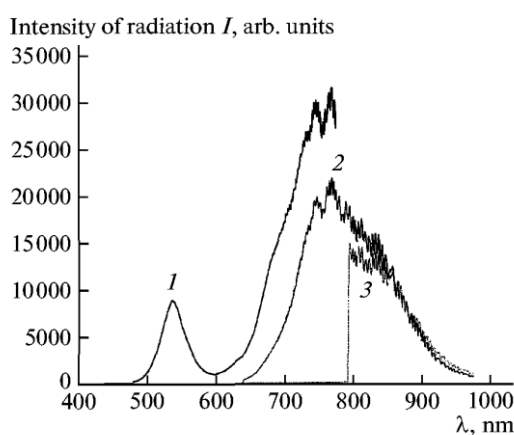


Рис. 5 Спектр фотолюминесценции при накачке 3 разными фильтрами нетравленных пленок состава $\text{CdS}(0.9)\text{-PbS}(0.1)$: 1 — накачка 473 нм с фильтром $nd1$, 2 — накачка 633 нм с $nd1$, 3 — накачка 785 нм с $nd0$. Пропускание $nd0$ (отсутствие фильтра) в 10 раз превышает таковое для $nd1$.

Присутствие этой фазы ощущается в росте показателя преломления в указанной спектральной области. Возможно, что такой фазой является сульфид меди, поскольку медь в виде хлорида в значительных количествах содержится в исходной шихте для получения фотопроводящих пленок и в результате обменной реакции с сульфидом кадмия дает сульфид меди [7]. Ширина запрещенной зоны этого соединения соответствует указанному спектральному диапазону.

Если же теперь вернуться к фотопроводимости, то в ее спектре тоже обнаруживается полоса длинноволновой чувствительности, правда, при больших длинах волн порядка 1000 нм и более. Эта длинноволновая чувствительность более заметна на образце, подвергнутом краткосрочному ионному травлению (рис. 6).

Как видим, ионное травление существенно увеличивает спектральную чувствительность в области основного поглощения сульфида кадмия. Растет и длинноволновая чувствительность. Оба эти эффекта мы связываем с неоднородностью

образца и связанным с этим своеобразным эффектом эквивалентной схемы на постоянном токе.

Эффект заключается в следующем. Ионная бомбардировка расфокусированным пучком снижает темновое сопротивление R_D мишени за счет образования на поверхности, обогащенной кадмием, n^+ -области и появления n^+ - n -барьера, увеличивающего время жизни основных носителей заряда и, следовательно, фотопроводимость. Для ее оптического возбуждения из-за малой толщины нужен сильно поглощаемый свет. Так объясняется коротковолновая чувствительность.

Что касается длинноволновой чувствительности, то она связана с узкозонной областью твердых растворов сульфида кадмия в сульфиде свинца, которые присутствуют в виде преципитатов, включенных последовательно с широкозонной фазой сульфида кадмия. Свойства узкозонной фазы становятся заметными только при понижении под влиянием ионной бомбардировки сопротивления последовательно включенной широкозонной фазы, которая до травления расфокусированным пучком ограничивала ток.

Объяснение приведенных результатов экспериментальных исследований не исчерпывает всех известных к настоящему времени нерешенных вопросов механизма вторично-ионного фотоэффекта, который представляет собой достаточно сложное физическое явление. Однако исследование влияния спектрального состава света на ВИФЭ позволяет существенно продвинуться в его понимании и начать использовать ВИФЭ как в исследовании механизма (электронного) фотоэффекта самих фотопроводящих мишеней, так и в управлении интенсивностью ионных потоков.

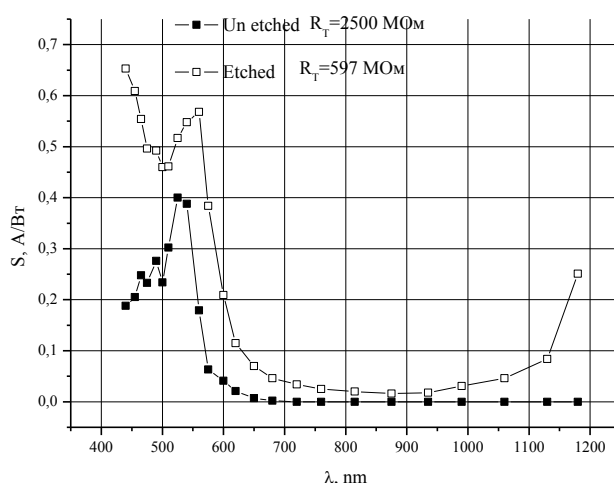


Рис. 6 Спектральная чувствительность образца типа $CdS-PbS$ до и после бомбардировки расфокусированным пучком ионов кислорода „стандартной“ энергии 5 кэВ: 1 — не травленный, $R_D = 2500$ МОм, 2 — травленный, $R_D = 597$ МОм.

О функциональных возможностях ВИФЭ

Изложенные экспериментальные результаты и их механизмы, полученные в основном на пленках типа $CdS-PbS$ микронной толщины, допускают применение в нанотехнологии, которое можно свести к следующим трем положениям.

1. Формирование фотопроводящих мишеней с повышенным аномальным вторично-ионным фотоэффектом, получаемым за счет оптимального подбора размеров

кристаллитов узкозонной фазы, из которой в основном и происходит рост выхода ионов металла при освещении, как это показано на примере ионов свинца.

2. Учет роли освещения при вторично-ионной масс-спектрометрии и оже-спектрометрии.

3. Световое управление выходом вторичных ионов и создание конденсатов в виде пленок и сверхрешеток нанотолщин.

Поясним эти положения.

Положение 1. Размеры кристаллитов узкозонной фазы, лежащие в диапазоне десятков-сотен нанометров, отражаются на эффективности «накачки» узкозонной фазы электронно-дырочными парами, как приходящими из широкозонной фазы, так и возникающими непосредственно при поглощении длинноволнового света узкозонной фазой.

Из-за малой длины свободного пробега электронов, и особенно дырок (в квазимонополярном полупроводнике *n*-типа проводимости), более эффективными, как показали предварительные исследования выхода вторичных ионов в зависимости от размера кристаллита, оказываются кристаллиты средних размеров (десятки нм) [8].

На фотографии (рис. 7), полученной на сканирующем электронном микроскопе, наиболее ярко видны сделанные во вторичных и обратно рассеянных электронах кристаллиты сульфида свинца кубической структуры. Размер кристаллитов уменьшается, по мере продвижения от поверхности в глубину мишени от сотен до десятков нм. Это находится в качественном соответствии с профилем вторичных ионов свинца, полученных в описанных выше экспериментах на масс-спектрометре (в данной статье не приводится).

Положение 2. Как известно [9, 10], оже-спектрометрия позволяет определить приповерхностный состав мишени на глубине порядка 1-2 нм. Поскольку освещение квазимонополярного полупроводника уменьшает электронную работу выхода, это может сказаться на спектре оже-электронов. Предварительные результаты экспериментов, выполненные на Оже-спектрометре (сканирующий оже-микроскоп Perkin-Elmer PHI 4300) для фотопроводящей пленки CdS, подтвердили эти предположения.

Искажение освещением оже-спектра, с одной стороны, затрудняет определение состава приповерхностного слоя фотопроводящей мишени, а с другой – может облегчать выявление содержания элементов, присутствующих в малых количествах и, тем самым, повышать чувствительность оже-спектрометрии.

Влияние освещения фотопроводящей мишени на определение состава вещества по спектру масс вторичных ионов показывает, что освещение как бы меняет состав мишени, причем (в зависимости от спектрального состава освещения) либо в сторону «уменьшения», либо в сторону «увеличения» содержания исследуемых химических элементов. Это изменение состава на самом деле не имеет места и является проявлением на фотопроводящей мишени вторично ионного фотоэффекта. Следует учесть к тому же, что ВИФЭ довольно значительно зависит от глубины травления, которая может регулироваться током первичного ионного пучка и временем травления с точностью в десятки и даже единицы нанометров. Но зависимость от глубины можно по желанию уменьшить переходом к расфокусированному пучку первичных ионов, при котором скорость травления существенно уменьшается.

Стоит заметить, что как электронная Оже-спектрометрия, так и вторично-ионная масс-спектрометрия по самой своей природе (т.е. по глубине выхода информации) относится к арсеналу нанотехнологий. Теперь стало ясным, что средства электронного и ионного микроанализа могут быть дополнены одновременным воздействием света, особенно его спектрального состава, и, во всяком случае, должны учитывать (при его наличии) освещение.

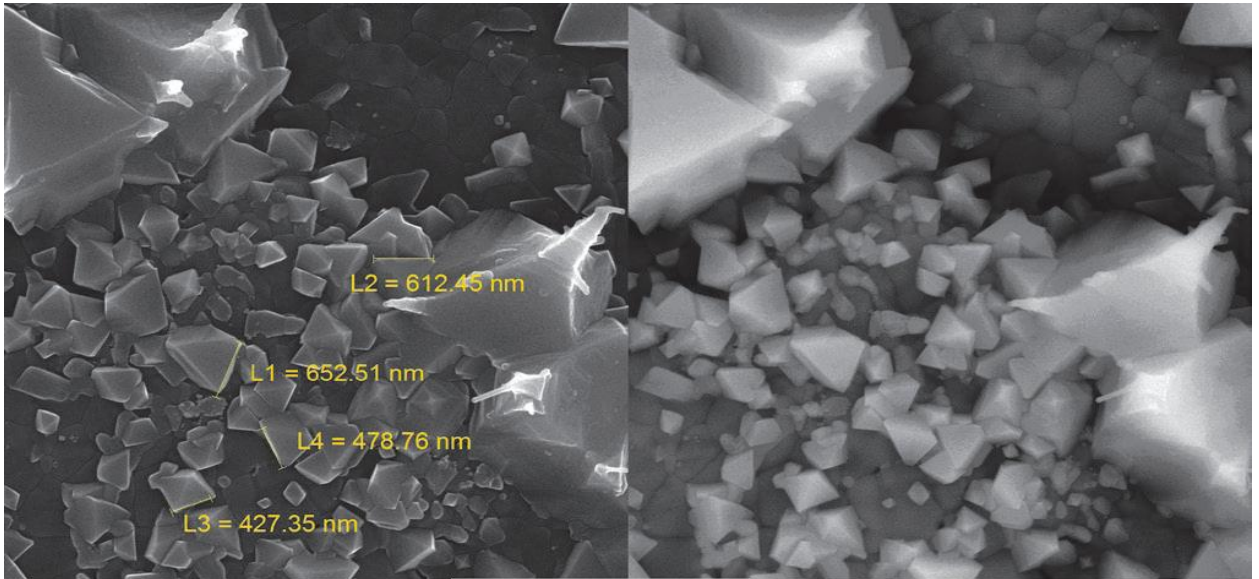


Рис. 7 Изображение поверхности пленочной мишени на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira II LMU в двух датчиках: вторичных электронов (слева) и обратно рассеянных электронов (справа). Ускоряющее напряжение 30 кВ, поле зрения 6.35 мкм

Положение 3. Поскольку управляемый выход ионов металлов из пленочной мишени толщиной 1 мкм позволяет осаждать пленки, обогащенные или обедненные одной или несколькими металлическими компонентами, открывается путь управляемого светом создания наноразмерных полупроводниковых слоев и сверхрешеток.

Хотелось обратить внимание читателя, что подробное исследование применения ВИФЭ в нанотехнологии не являлось целью данной лекции. Однако преимущества светового управления выходом вторичных ионов видны уже сейчас. К ним следует, кроме того, добавить и возможность гальванической развязки управляющей цепи с высоковольтной системой ионного распыления.

Исследования ВИФЭ при бомбардировке ионами аргона

Влияние освещения на выход вторичных ионов из фотопроводящих мишеней (вторично-ионный фотоэффект – ВИФЭ) обнаружено и исследовалось на пленках CdS-PbS при бомбардировке ионами кислорода. В этих работах, кратко изложенных выше, было показано, что при освещении белым светом вторичные ионы кадмия показывают уменьшение выхода при освещении (нормальный вторично-ионный фотоэффект), а ионы свинца – увеличение (аномальный ВИФЭ). Исследования выполнялись только на положительных как первичных, так и вторичных ионах. В качестве рабочего газа, из которого создавались первичные ионы, использовался кислород.

Для лучшего понимания природы изучаемого эффекта представляет интерес расширение ассортимента первичных ионов и регистрация отрицательных вторичных ионов. Такие возможности предоставляет измерительная установка марки Perkin-Elmer PHI SAM 4300, представляющая собой совмещенный оже- и масс-спектрометр, имеющая регистрирующую систему вторичных ионов квадрупольного типа, позволяющую легко переключаться в режиме регистрации с положительных на отрицательные вторичные ионы. Рабочим газом служил аргон.

Описание образцов и схемы эксперимента. Образцы сульфидов представляли собой, как и раньше, слои толщиной около 1 мкм, сублимированные в вакууме из

порошка состава $Cd(1-x)Pb(x)S$. Измерения проводились и на таких (не прошедших активирующий отжиг) пленочных образцах, и на образцах, прошедших активирующий отжиг при температуре около $500^{\circ}C$, в результате которого пленка приобретала кристаллическую структуру и представляла собой поликристаллический материал, состоящий из ограниченных твердых растворов сульфида кадмия в сульфиде свинца и сульфида свинца в сульфиде кадмия.

Схема измерений была стандартной для этого прибора (оже-спектрометр Perkin-Elmer PHI SAM 4300) и заключалась в помещении объекта измерений в держатель камеры образцов, находящейся в сверхвысоком вакууме. Затем на образец подавался тонкий (до 100 нм) электронный пучок и регистрировались вторичные и оже- электроны. Для получения профиля распределения регистрируемых элементов оже- спектр снимался после или во время ионного травления образца потоком положительных ионов аргона. Толщина фотопроводящих мишеней позволяла протравливать их насквозь ионным лучом и получать искомый профиль распределения элементов в образце. Заметная электропроводность либо малая толщина образцов на проводящей подложке позволяли избежать излишних трудностей, связанных с зарядкой образца потоком электронов или ионов. Образцы в камере могли освещаться через световод и входное окно белым светом от галогеновой лампы мощностью 60 Вт.

Кроме оже- спектров, снимались масс-спектры вторичных ионов, как положительных (в основном Cd^{+} и Pb^{+}), так и отрицательных (S^{-} и O^{-}).

Вторично-ионный фотоэффект на сульфидах. Исследование изменения выхода положительных вторичных ионов Cd^{+} и Pb^{+} под действием света проводилось путём последовательной записи участков спектра, соответствующих по массе ионам Cd^{+} и Pb^{+} , в темноте и при освещении.

Рассмотрим этот процесс более подробно на примере отожженного образца $CdS(0,9)-PbS(0,1)$. В качестве исследуемых вторичных ионов, в рамках этого примера, выберем ионы Cd^{+} .

Кадмий - химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 48, атомная масса 112.41. Природный кадмий состоит из восьми стабильных изотопов с массами от 106 до 116. В соответствии с массами изотопов выбирается и соответствующий участок спектра масс, как показано на рис. 1.

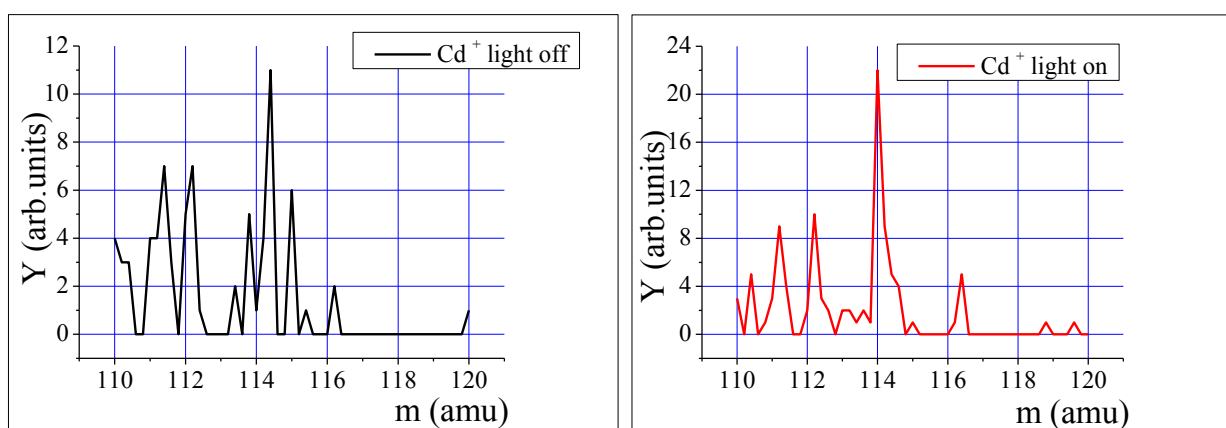


Рис. 8 Участок масс-спектра кадмия с отожжённого образца в темноте (слева) и при освещении (справа).

Из сравнения кривых на рис. 8 видно, что при освещении величина выхода вторичных ионов кадмия, если судить по наиболее распространенному изотопу массой 114, возрастает в 2 раза.

Изучение выхода отрицательных вторичных ионов кислорода и серы

Исследование изменения выхода отрицательных вторичных ионов O^- и S^- под действием света проводилось путём записи профилей травления отожженного и не отожженного образцов состава $Cd(0,9)Pb(0,1)S$.

На рис. 9 представлено изменение выхода вторичных отрицательных ионов O^- и S^- с отожженного образца $Cd(0,9)Pb(0,1)S$ при циклическом включении/выключении света. Рассчитав среднеарифметическое значение, можно сказать, что выход вторичных ионов O^- возрастает при освещении на 86%, выход ионов S^- на 125%. Таким образом, отрицательные ионы также обнаруживают аномальный ВИФЭ.

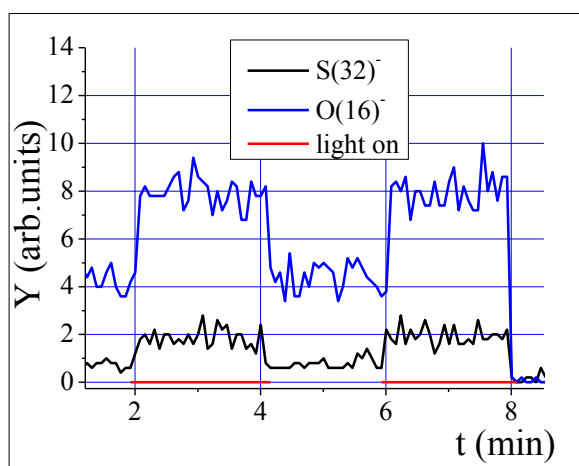


Рис. 9 Часть профиля травления отожженного образца $Cd(0,9)Pb(0,1)S$.

Изучение слоя монооксида кремния при помощи оже- и масс – спектрометрии. Вторично-ионный фотоэффект на образце, содержащем кремний, был обнаружен попутно с исследованием сульфидов. В качестве образца для исследования была взята мишень, содержащая SiO , предназначенная для определения места попадания и формы ионного пучка. Она готовилась испарением в вакууме гранул SiO на подложку из низкоомного арсенида галлия.

Для получения информации о рельефе поверхности вначале исследовалось изображение образца во вторичных электронах. По рисунку можно было судить о размерах неоднородностей и выбирать место дальнейшего исследования.

Для определения состава внутри образца необходимо стравить поверхностный слой. Для этой цели применялась ионная пушка, которая бомбардировала поверхность образца ионами аргона Ar^+ , разогнанными до энергии 5 кэВ.

На поверхности метод оже- спектрометрии позволил определить наличие загрязнения, а после ионного травления и углубления внутрь образца оже- методом удавалось детектировать только основные элементы кремний и кислород. Известно, что энергия оже- электронов зависит от энергии уровня с которого переходит электрон перед непосредственной передачей энергии другому электрону, который покинет атом. Если указанный уровень является валентным, то энергия эмитированного оже- электрона будет зависеть от энергии связи соединения, в состав, которого входит элемент [10].

В подтверждение этого при помощи анализатора оже- электронов, цилиндрического зеркала, входящего в состав спектрометра РНІ 4300, мы можем различать оже- электроны чистого кремния и кремния в оксиде.

В итоге при определении состава на поверхности образца, мы обнаружили как кремний, входящий в состав оксида, так и чистый кремний.

На рис. 10а изображено изменение выхода вторичных ионов для основного изотопа кремния Si(28) при периодическом освещении мишени SiO, которое свидетельствует о наличии значительного аномального ВИФЭ на ионах кремния.

На рис. 10а показано изменение выхода вторичных ионов основного изотопа кремния Si(28) при периодическом освещении мишени из SiO, демонстрирующее наличие значительного аномального ВИФЭ на ионах кремния.

На той же мишени изучалось влияние освещения на выход положительных ионов SiO⁺ (рис. 10b) отрицательных ионов кислорода O⁻ (рис 10c). Это влияние оказалось в десятки раз слабее, чем на выход ионов кремния. Вероятно, такое поведение связано с тем, что кислород находится в широкозонной фазе окисла, а ион SiO⁺ представляет саму эту фазу, которую можно отнести не ко впадине, а к гребню потенциального рельефа, показанного на рис. 12, где почти не происходит рекомбинации электронно-дырочных пар, возникающих при световом возбуждении мишени и, следовательно, не создается достаточно хороших условий для аномального вторично-ионного фотоэффекта.

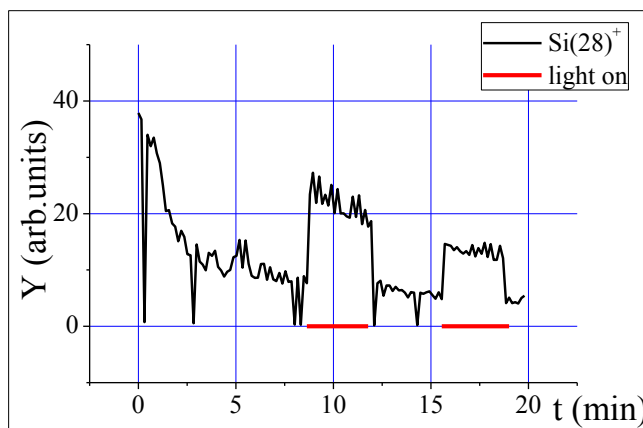
Большой выход ионов кремния в темноте (рис. 10а) по сравнению с двумя другими типами ионов (рис. 10b и 10c) объясняется, по нашему мнению, теми же причинами, что и на свету. То есть рекомбинирующие электронно-дырочные пары способствуют выходу ионов кремния из впадин потенциального рельефа. Только электронно-дырочные пары, ответственные за этот процесс, возбуждаются не светом, а первичными ионами.

Сравнение и анализ полученных результатов. Как уже отмечалось, нормальный ВИФЭ при данных условиях эксперимента не наблюдался. В первую очередь, это связано с природой нормального ВИФЭ. Из физики и практики ионного распыления известно, что основная часть атомов распыляемого вещества находится в нейтральном состоянии. Атом, покинувший поверхность мишени в виде положительного иона, наводит на ней отрицательный заряд, благодаря чему создается электрическое поле, способствующее выходу из мишени электрона, который и нейтрализует вторичный ион. При освещении поверхности мишени изменяется положение квазиуровня Ферми для электронов из-за увеличения концентрации свободных носителей заряда, и работа выхода электрона уменьшается. Следовательно, увеличивается вероятность выхода электрона в вакуум, с последующей компенсацией этим электроном положительного иона, а число положительных ионов вследствие такой компенсации уменьшается.

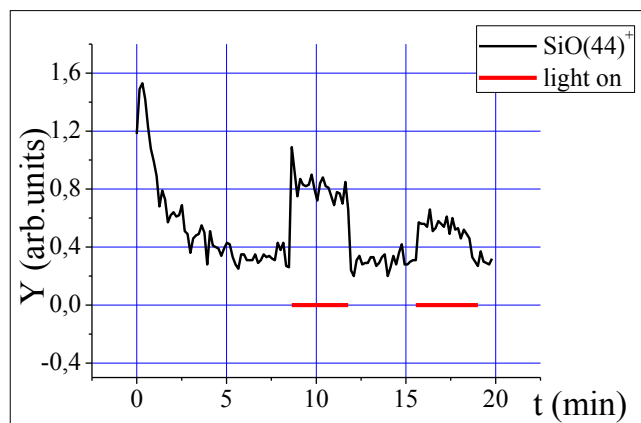
Немалое влияние оказывает и сорт первичных ионов. В том случае, когда первичными являются ионы кислорода, большую роль играет способность кислорода адсорбироваться и даже окислять поверхность мишени. Кислород в сульфиде кадмия, представляющем собой в нашем случае основную фазу, играет роль акцептора и уменьшает проводимость полупроводника *n*-типа, каковым всегда является CdS. Образовавшийся на поверхности мишени высокоомный слой изгибает энергетические уровни вверх и тем самым увеличивает работу выхода электрона из мишени. При облучении такой мишени светом работа выхода для электронов уменьшается, электронов, способных покинуть мишень, становится больше, компенсация вышедших ионов становится более интенсивной, что и является причиной нормального ВИФЭ.

При облучении мишени ионами аргона поверхность не окисляется, работа выхода электрона не изменяется или даже уменьшается, поскольку, как показано еще Бергером и др. [11], при бомбардировке заряженными частицами происходит радиолиз сульфида кадмия с образованием на его поверхности металлического кадмия. Последний является

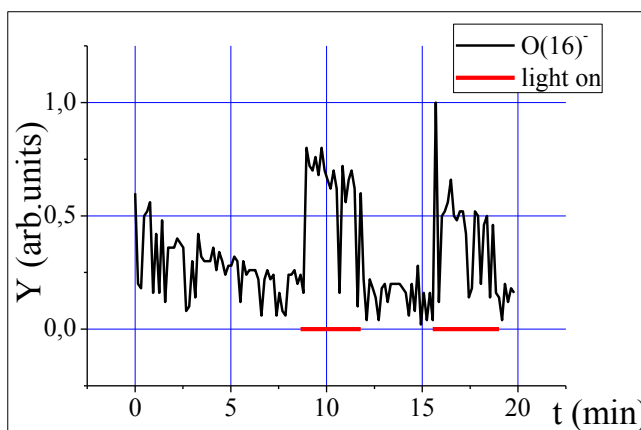
донором и изгибает зоны вниз (рис. 11). Это приводит к уменьшению работы выхода электрона и препятствует ее дальнейшему уменьшению фотоэлектронами. Действительно, при облучении такой мишени светом также происходит увеличение концентрации свободных носителей заряда, но оно не вносит существенных изменений в высокую концентрацию основных носителей вблизи поверхности. Поэтому нормального ВИФЭ при используемой мощности засветки не наблюдается.



a



b



c

Рис. 10 Изменение выхода вторичных ионов кремния при «периодическом» (создаваемом вручную) освещении распыляемой мишени светом галогеновой лампы во время травления. Цикл длился 30 секунд, в течение которого шло травление, а затем ионная пушка отключалась и начинался набор Оже-спектра.

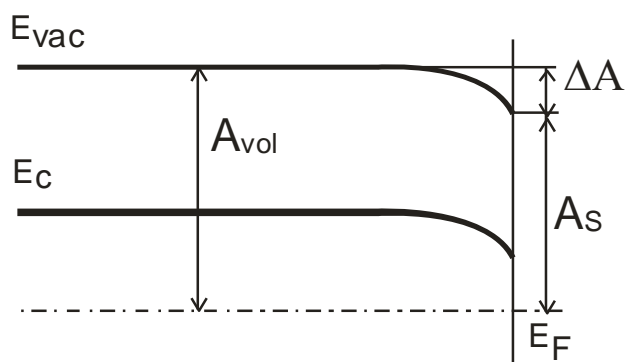


Рис. 11 Схематичное изображение зонной структуры при бомбардировке квазиоднополярного полупроводника инертным газом. Здесь E_{vac} – вакуумный уровень, E_c – дно зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, A_s – работа выхода электрона на бомбардируемой поверхности, A_{vol} – объемная работа выхода, $\Delta A = A_{vol} - A_s$.

Итак, при облучении ионами аргона в условиях наших опытов наблюдается только аномальный ВИФЭ, природа которого связана с расшатыванием решётки в узкозонной фазе гетерофазной структуры типа CdS-PbS-CdS (рис.12), где фаза PbS как более узкозонная образует впадину потенциального рельефа, своеобразный «колодец» (область 3 на рис. 12). Там накапливаются неравновесные электроны и дырки, рекомбинирующие с выделением энергии. Причем рекомбинация может быть и безизлучательной, хотя именно излучательная рекомбинация дает информацию о зонно-энергетической характеристике узкозонного включения.

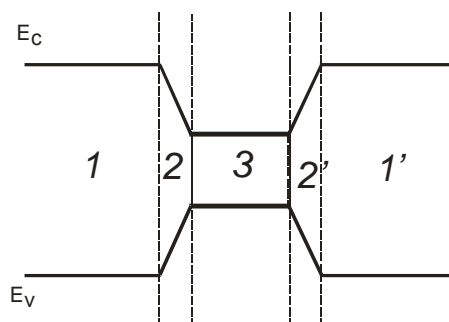


Рис.12 Упрощенная схема потенциального рельефа узкозонного включения в широкозонную фазу: 1 и 1' – широкозонная фаза, 2 и 2' - ограниченные твердые растворы широкозонной и узкозонной фаз, 3 – узкозонная фаза, E_c - дно зоны проводимости и E_v - потолок валентной зоны.

Начиная работу с отрицательными ионами на сульфидах, мы пока не увидели качественной разницы между влиянием света на выход положительных и отрицательных ионов. Возможно, это связано с одинаковой природой аномального ВИФЭ для тех и других. Теперь, когда у нас появилась возможность исследовать аномальный ВИФЭ в чистом или почти чистом виде, можно поговорить более подробно о механизме аномального ВИФЭ и его расширении на ионное распыление вообще. В самом деле, аномальный ВИФЭ имеет много общих черт с обычным ионным распылением в масс-спектрометре, когда распыляемая мишень не подвергается воздействию внешнего освещения. В настоящей работе такое расширение уже используется для объяснения процессов в SiO-мишени по аналогии с процессами в сульфидной мишени на основе CdS-PbS.

Как это следует из обзора Бериша и Виттмака [12], механизм этого, обычного, ионного распыления нередко далек от ясности и требует дальнейшего изучения. Если использовать закономерности аномального ВИФЭ, такой случай, по-видимому, представляется. Действительно свет «высвечивает» те особенности электронных процессов в мишени, которые возможно раньше не были учтены. Это в первую очередь влияние электронных возбуждений в мишени, которые облегчают выход вторичных ионов. Такие электронные возбуждения постоянно происходят и при ионной бомбардировке в темноте, поскольку электронно-дырочные пары образуются и под действием ионного облучения. Применение освещения полезно для того, чтобы установить энергетически-пространственную локализацию «слабых» точек мишени, в которых в первую очередь происходит разрыв химических связей и освобождение атомов, пополняющих поток вторичных ионов.

Разумеется эта гипотеза требует более детальной проверки, чем та, которая сделана здесь. В ее пользу говорит, однако, отмеченный Беришем высокий выход вторичных ионов из химических соединений металлов, сравнимый или даже превосходящий таковой для чистых металлов.

Заключение

В этой работе качественно описаны модели различных проявлений вторично-ионного фотоэффекта, основанные на численном расчете его спектральной характеристики, изложенной нами в предыдущих статьях [6, 13].

Рассмотренная в этой статье вторично-ионная масс-спектрометрия с использованием в качестве рабочего газа аргона позволила наблюдать только один вид вторично-ионного фотоэффекта – аномальный, заключающийся в росте выхода вторичных ионов при освещении как на пленочных мишенях из сульфидов CdS-PbS, так и из окиси кремния. Это означает, что в данном случае электронные процессы, по крайней мере, для сульфидов, идут только по рекомбинационному механизму, а компенсационный механизм вторично-ионного фотоэффекта, наблюдаемый для сульфидов кадмия-свинца при распылении ионами азота, не реализуется из-за образования обогащенного слоя на распыляемой поверхности, который препятствует уменьшению электронной работы выхода мишени при освещении.

Традиционно для наших работ увеличение выхода ионов кадмия и свинца при освещении сульфидов кадмия-свинца, где работают оба механизма [13, 14], а также впервые наблюдавшийся выход ионов кремния мы связываем с их облегченным выходом из впадин потенциального рельефа полупроводниковой мишени. Если в случае сульфидов это положение более или менее доказано нашими предыдущими работами, то для кремния этот вывод делается по аналогии и частично подтверждается тем фактом, что оже-спектры показали наличие в мишени из монооксида кремния атомов кремния как входящего в состав окисла, так и свободного.

Впрочем, если говорить об ионном распылении вообще, освещение может являться неким индикатором, указывающим ход процесса и в его отсутствие. Действительно, аномальный ВИФЭ связан с рекомбинацией электронно-дырочных пар. Но появление электронно-дырочных пар, равно как и их рекомбинация, имеют место и в отсутствие освещения, будучи обусловлены энергетическими потерями первичных ионов. Следовательно, освещение мишени «высвечивает» один из возможных механизмов ионного распыления вообще, реализуемый и в отсутствие освещения. Кроме того, облучение светом подходящего спектрального состава позволяет управлять количеством положительных и отрицательных ионов, выходящих из полупроводниковой мишени, и тем самым приобретает технологическое значение. Рассмотренные в работе физические эффекты могут способствовать появлению новой области технологии - оптоионики.

В вопросе о локализации будущих вторичных ионов интересные сведения может дать оже- спектроскопия: находится ли элемент в свободном или связанном состоянии, каков характер химической связи? В данном случае такая особенность проявилась при оже- спектроскопии оксида кремния. Это открывает дополнительную возможность для оценки происхождения вторичных ионов в кремнийсодержащих мишенях.

Благодарности

Автор выражает признательность аспиранту М.Д. Матасову за предоставление новых экспериментальных результатов, расширяющих понимание вторично-ионного фотоэффекта, инженеру Алие Еналиевой за предоставление мишени из монооксида кремния, студентам А.А. Расторгуеву и Р.Д. Нефедову за помощь в обработке результатов измерений.

Автор благодарит администрацию международного журнала *Global Journal of Physics Express* за разрешение опубликовать выдержки из статьи с его участием.

Работа поддержана РФФИ (грант № 08-08-00764).

Список литературы

1. Роках А.Г., Стецюра С.В., Жуков А.Г., Сердобинцев А.А. // Письма ЖТФ. 2003. Т. 29. N. 2. С. 23; Rokakh A.G., Zhukov A.G., Stetsura S.V., Serdobintsev A.A. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2004. V.226. N.4, P.595
2. Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$: Справочник (Киев, Наук. думка, 1982) С. 59.
3. Роках А.Г. // Письма ЖТФ. 1984. Т.10. N.13. С.820
4. Золотов С.И., Трофимова Н.Б., Юнович А.Э. // ФТП. 1984. Т.18. N.4. С.631; Роках А.Г., Трофимова Н.Б. // ЖТФ. 2001. Т. 71. N.7. С.122
5. Сердобинцев А.А., Роках А.Г., Стецюра С.В., Жуков А.Г. // ЖТФ. 2007. Т.77. N.11. С.96
6. Роках А.Г., Сердобинцев А.А., Матасов М.Д. Вопр. прикл. физики. Межвуз. науч. сб. (Саратов, Изд-во Сарат. ун-та) 2007, вып. 14, С.35
7. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности (М., Изд-во иностр. лит., 1962, ч. 1, С. 129.
8. Стецюра С.В., Маляр И.В., Сердобинцев А.А., Климова С.А. // ФТП. 2009. Т. 43.В. 8. С. 1102–1108
9. Гоулдстейн Дж. Взаимодействие электронного пучка с образцом. // Практическая растровая электронная микроскопия. / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. - М.: Мир. 1978. С. 110.
10. Watts J.F., Wolstenholme J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. – Chichester, England: J. Willey and Sons, Ltd, 2003, P. 66.
11. Berger, Gutsche E., Kahle W., Lehmann G. // Phis. stat. solid. 1962. V.3. P. 265-275
12. Распыление под действием бомбардировки частицами. Под ред. Р. Бериша и К. Виттмака. Пер. с англ. - М.: Мир, С. 147, 1998.
13. Роках А.Г., Матасов М.Д. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 1. С. 101–108
14. Роках А.Г., Матасов М.Д., Жуков А.Г. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5 (5-6). С.69-74

СПЕКТРОСКОПИЯ

Моделирование спектров SVL- флуоресценции

М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, В.И. Березин

Введение

Описан программный комплекс для моделирования спектров флуоресценции с индивидуальных колебательных уровней (SVL-уровней) возбужденных электронных состояний при резонансном лазерном возбуждении. Комплекс основан на построении квантовых моделей молекул в основном и возбужденном электронных состояниях с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности (DFT-методов) [1-3] и современных методов решения задач молекулярной динамики таких как масштабирование квантово-механических силовых полей [4,5], использование шкал для масштабирования частот [6,7], вычисление эффективных силовых полей [8], оценка ангармонических эффектов [9] и других. Моделирование спектров SVL-флуоресценции выполняется в адиабатическом приближении и основано на вычислении интегралов Франка-Кондона (ИФК) с учетом эффекта “перепутывания” нормальных координат при электронном возбуждении -эффекта Душинского. Результаты моделирования при необходимости в дальнейшем могут быть скорректированы с учетом эффектов Герцберга-Теллера и неадиабатичности [10].

Методика расчета ИФК

Расчет ИФК для переходов с уровня тона и обертона выполнялся с применением их аналитических представлений через элементы матриц A, B, C, D и E [11,12]. Для алгоритмизации расчета интенсивностей в спектрах резонансной флуоресценции было создано 13 модулей для расчета ИФК. С целью ускорения вычислительного процесса были получены более простые выражения для общих членов вложенных сумм, используемых для расчета ИФК с уровня тона и обертона:

$$SVL1 = \sqrt{u!v!} \frac{A_u^s C_{jj}^1 E_j^{m11} B_j^{\alpha'} D_j^{\alpha''}}{s!t!m1! |\alpha'_1! \alpha''_1!},$$

где $\alpha'_1 = u - 2s - m1$, $\alpha''_1 = v - 2t - m1$.

$$SVL2 = \sqrt{u!v!v2!} \frac{A_u^s C_{jj}^1 C_{jj}^{r2} E_j^{m11} E_j^{m12} (2C_{jj})^{k12} B_j^{\alpha'} D_j^{\alpha''} D_j^{\alpha'''}}{s!t!m1! |\alpha'_1! \alpha''_1! \alpha'''_1!},$$

где $\alpha'_1 = u - 2s - m1 - m12$, $\alpha''_1 = v - 2t - k12 - m1$, $\alpha'''_1 = v2 - 2t2 - k12 - m12$.

$$SVL3 = \sqrt{u!v!v2!v3!} \frac{A_u^s C_{jj}^1 C_{jj}^{r2} C_{jj}^{r3} E_j^{m11} E_j^{m12} E_j^{m13} (2C_{jj})^{k12} (2C_{jj})^{k13} (2C_{jj})^{k23} B_j^{\alpha'} D_j^{\alpha''} D_j^{\alpha'''} D_j^{\alpha''''}}{s!t!m1! |\alpha'_1! \alpha''_1! \alpha'''_1! \alpha''''_1!} \times$$

где $\alpha'_1 = u - 2s - m1 - m12 - m13$, $\alpha''_1 = v - 2t - k12 - k13 - m12$,
 $\alpha'''_1 = v - 2t - k12 - k13 - m1$, $\alpha''''_1 = v3 - 2t3 - k13 - k23 - m13$.

$$SVL31 = \sqrt{u!v!v2!v3!v4!} \times$$

$$\frac{A_u^s C_{jj}^1 C_{jj}^{r2} C_{jj}^{r3} C_{jj}^{r4} E_j^{m11} E_j^{m12} E_j^{m13} E_j^{m14} (2C_{jj})^{k12} (2C_{jj})^{k13} (2C_{jj})^{k14} (2C_{jj})^{k23}}{s!t!r2!r3!r4!m1!m2!m13!m14!k12!k13!k14!k23!} \times$$

$$\frac{B_j^{\alpha'} D_j^{\alpha''} D_j^{\alpha'''} D_j^{\alpha''''}}{|\alpha'_1! \alpha''_1! \alpha'''_1! \alpha''''_1!} \times$$

$$\alpha'_1 = u1 - 2s1 - m11 - m12 - m13 - m14, \quad \alpha''_2 = v2 - 2r2 - k12 - k23 - k24 - m12,$$

$$\text{где } \alpha'_1 = v1 - 2t1 - k12 - k13 - k14 - m11, \quad \alpha''_3 = v3 - 2r3 - k13 - k23 - k34 - m13,$$

$$\alpha''_4 = v4 - 2r4 - k14 - k24 - k34 - m14.$$

Дополнительно для исключения повторов были наложены ограничения с помощью неравенств на пределы изменений колебательных квантовых чисел ν в основном электронном состоянии.

Расчет интенсивностей вибронных полос с уровня тона и обертона

Для управления модулями была введена задающая матрица-столбец $NS11$, которая определяет тип вибронного перехода:

Задающая матрица	Тип перехода	Неравенства для квантовых чисел	
$NS11 =$	1	$1 - u1(i) \dots v1(11)$	$v1$
	0	$2 - u1(i) \dots v1(5)v2(5)$	$v1 = v2$
	0	$3 - u1(i) \dots v1(4)v2(9)$	$v1 < v2$
	0	$4 - u1(i) \dots v1(2)v2(2)v3(7)$	$v1 = v2 < v3$
	0	$5 - u1(i) \dots v1(2)v2(3)v3(6)$	$v1 < v2 < v3$
	0	$6 - u1(i) \dots v1(3)v2(3)v3(3)$	$v1 = v2 = v3$
	0	$7 - u1(i) \dots v1(4)v2(4)v3(2)$	$v1 = v2 > v3$
	0	$8 - u1(i) \dots v1(2)v2(2)v3(2)v4(2)$	$v1 = v2 = v3 = v4$
	0	$9 - u1(i) \dots v1(1)v2(1)v3(1)v4(5)$	$v1 = v2 = v3 < v4$
	0	$10 - u1(i) \dots v1(1)v2(1)v3(3)v4(3)$	$v1 = v2 < v3 = v4$
	0	$11 - u1(i) \dots v1(1)v2(1)v3(2)v4(4)$	$v1 = v2 < v3 < v4$
	0	$12 - u1(i) \dots v1(2)v2(2)v3(2)v4(1)$	$v1 = v2 = v3 > v4$
	0	$13 - u1(i) \dots v1(1)v2(2)v3(2)v4(3)$	$v1 < v2 = v3 < v4$

Если в матрице $NS11$ указана 1, то соответствующий модуль реализует расчет, если ноль, то нет. Допустимо любое сочетание 0 и 1. Справа от столбца $NS11$ указаны типы вибронных переходов, для которых вычисляются интенсивности в каждом модуле, и неравенства для квантовых чисел, которые исключают повторы для частот вибронных переходов. В типах переходов для каждого квантового числа ν в скобках указано его предельное значение, вшитое в программу. По желанию пользователя, указанные значения могут быть изменены. Например, первый модуль рассчитывает интенсивности прогрессий вплоть до 11 члена включительно.

При большом числе нормальных колебаний наибольшие затраты машинного времени требуются для модулей 8-13, так как в этих модулях рассчитывается большое число сочетаний частот нормальных колебаний в комбинационных переходах. Степень фотонности (сумма квантовых чисел) для таких переходов уменьшена, чтобы расчет выполнялся в реальном времени. Удобство задающей матрицы $NS11$ состоит в том, что процесс моделирования можно начинать, например, с исследований прогрессий. В этом

случае используется только первый модуль и вычислительный процесс не требует больших затрат машинного времени.

Для сравнения с экспериментом предусмотрено выделение из рассчитанного вибронного спектра отдельных линий, например линий прогрессии с помощью матрицы $NU1$

$$NU1 = \begin{pmatrix} 31337 & 31336.9 & 1.4 \\ 30660 & 30659.9 & 0.9 \\ 29983 & 29982.9 & 0.36 \\ 29306 & 29305.9 & 0.17 \\ 28629 & 28628.9 & 0.04 \end{pmatrix}$$

$$NU1_{s,1} \geq \nu > NU1_{s,2}$$

В первых двух столбцах матрицы $NU1$ указаны границы узких интервалов в пределах которых лежат линии прогрессии. Матрица заполняется согласно неравенству для частот, указанному ниже таблицы. В третий столбец можно вставлять опытные интенсивности. Матрица $NU1$ задается после проведения расчета интенсивностей вибронных полос, на основании которого заполняются первые два столбца этой матрицы. При последующем моделировании на основании матрицы $NU1$ строится автоматически матрица $INU1$,

$$INU1 = \begin{pmatrix} \nu & \nu - \Delta\nu & I_{оп}^{отн} & I_{выч}^{отн} \\ 30396 & 30395.9 & 1.40 & 1.32 \\ 29719 & 29718.9 & 0.90 & 0.93 \\ 29042 & 29041.9 & 0.36 & 0.46 \\ 28365 & 28364.9 & 0.17 & 0.18 \\ 27688 & 27687.9 & 0.04 & 0.06 \end{pmatrix}$$

в которой первые три столбца (частоты прогрессий и опытные интенсивности) совпадают с таковыми в матрице $NU1$, а четвертый столбец содержит вычисленные относительные интенсивности. Путем прямого варьирования исходных параметров задачи, например, смещений нормальных координат d можно, используя матрицу $INU1$, добиваться согласия вычисленных интенсивностей линий прогрессий с экспериментальными.

В спектрах SVL - флуоресценции и, прежде всего 0-0 флуоресценции, нельзя измерить интенсивность 0-0 полосы из-за присутствия лазерной полосы возбуждения. Поэтому относительная интенсивность вибронных полос оценивается по отношению к линии того же спектра, выбранной в качестве линии сравнения. Для задания линии сравнения в программе предусмотрена матрица $IST1$

$$IST1 = \begin{pmatrix} j & v1 \\ f & v2 \\ g & v3 \\ r & v4 \end{pmatrix}$$

Матрица $IST1$ содержит номера колебаний (первый столбец) и квантовые числа (второй столбец) для перехода, который выбирается в качестве стандарта и по отношению к которому будут вычисляться интенсивности. Формула, по которой вычисляется частота стандартного перехода в спектре флуоресценции приведена ниже

$$\Delta\Omega_{\text{флуор}} = (v_1\omega_2 - v_2\omega_2 - v_3\omega_2 - v_4\omega_2)10^3,$$

где ω и v - частоты колебаний и квантовые числа осцилляторов в основном электронном состоянии.

Общее правило для выбора стандартного перехода такое: после предварительного расчета выбрать в матрице результатов *RESU1* (см. ниже), например, переход, имеющий максимальную интенсивность в экспериментально наблюдаемой прогрессии, выписать из этой же матрицы номер колебания и квантовые числа, которые ему соответствуют, и подставить их в матрицу $\Delta\Omega_{\text{флуор}}$, а затем сделать новый расчет. В результате вычисленные интенсивности становятся относительными и их можно сравнивать с экспериментальными, отнесенными к выбранной линии прогрессии. Если в матрицу *IST1* подставить нули для всех элементов, то интенсивность вибронного перехода будет вычисляться по отношению к интенсивности 0-0 перехода. В спектрах SVL - флуоресценции отсчет колебательного сдвига осуществляется не от 0-0 полосы, а от лазерной линии возбуждения. Поэтому в программе предусмотрен расчет именно такого сдвига $\Delta\Omega_{\text{флуор}}$, что позволяет легко сравнивать опытные и вычисленные частоты вибронных переходов. Тип решаемой задачи определяется задающей матрицей *NS1*

$$NS1 = (i \quad u1(i)),$$

в которой указаны номер i осциллятора (нормального колебания), с уровня которого происходит SVL – флуоресценция, и квантовое число уровня $u1(i)$. В результате данная программа может рассчитать интенсивности вибронных полос в спектре 0-0 флуоресценции ($u1(i) = 0$) и в спектрах SVL - флуоресценции с уровня тона и обертонов ($u1(i) = 1, 2, 3, \dots$) любого нормального колебания.

Результаты расчета выводятся на печать в виде матрицы *RESU1*

$$RESU1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & y \\ 0 & 0 & 0 & 0 & l \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & u4 \\ 6 & 6 & 6 & 6 & j \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g \\ 0 & 0 & 0 & 0 & r \\ 1 & 2 & 3 & 4 & v1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v4 \\ -1.201 & 1.055 & -0.780 & 0.513 & ИФК \\ 30396 & 29719 & 29042 & 28365 & \Omega \\ -677 & -1354 & -2031 & -2708 & \Delta\Omega1 \\ 1.320 & 0.931 & 0.464 & 0.183 & IF \end{pmatrix}$$

Матрица *RESU1* содержит 20 строк. Отдельный столбец соответствует одному вибронному переходу. В каждом столбце сверху вниз указаны основные параметры

перехода - первые восемь строк содержат номера и квантовые числа осцилляторов возбужденного электронного состояния, следующие восемь строк номера и квантовые числа осцилляторов основного электронного состояния, участвующих в вибронном переходе. Далее печатается относительный интеграл Франка-Кондона (ИФК), частота перехода Ω (в ед. см^{-1}), колебательный сдвиг $\Delta\Omega_1$ (в ед. см^{-1}) и относительная интенсивность вибронной полосы IF в спектре SVL - флуоресценции. Программа, реализующий выше описанный алгоритм, получила название SVLU1.

Вторым типом SVL - флуоресценции, наиболее часто встречающимся в экспериментальной практике, является флуоресценция с комбинационного колебательного уровня $u1(i)\omega_1 + u2(y)\omega_1$. Здесь ω_1 - частоты колебаний в возбужденном электронном состоянии.

Расчет интенсивностей вибронных полос с комбинационного уровня

Для расчета ИФК, соответствующих SVL - флуоресценции с комбинационного уровня, были выведены формулы общих членов сумм, входящих в алгоритм расчета ИФК. Для четырех основных типов переходов они имеют вид

$$SVL4 = \sqrt{u1!u2!v1!} \frac{A_{ii}^{s1} A_{yy}^{s2} C_{jj}^{t1} E_{ji}^{m11} E_{jy}^{m21} (2A_{yy})^{n12} B_i^{\alpha_1} B_y^{\alpha_2} D_j^{\alpha_1'}}{s1!s2!t1!m11!m21!n12! |\alpha_1'| |\alpha_2'| |\alpha_1''|},$$

$$\text{где } \alpha_1' = u1 - 2s1 - m11, \alpha_2' = u2 - 2s2 - n12 - m21, \alpha_1'' = v1 - 2t1 - m11 - m21.$$

$$SVL5 = \sqrt{u1!u2!v1!v2!} \frac{A_{ii}^{s1} A_{yy}^{s2} C_{jj}^{t1} C_{gg}^{t2} E_{ji}^{m11} E_{ji}^{m12} E_{jy}^{m21} (2A_{yy})^{n12} (2C_{jj})^{k12}}{s1!s2!t1!t2!m11!m12!m21!m22!n12!k12!} \times \frac{B_i^{\alpha_1} B_y^{\alpha_2} D_j^{\alpha_1} D_g^{\alpha_2'}}{|\alpha_1'| |\alpha_2'| |\alpha_1''| |\alpha_2''|},$$

$$\text{где } \alpha_1' = u1 - 2s1 - m12 - m11 - m12, \alpha_1'' = v1 - 2t1 - k12 - m11 - m21, \\ \alpha_2' = u2 - 2s2 - n12 - m21 - m22, \alpha_2'' = v2 - 2t2 - k12 - m12 - m22.$$

$$SVL6 = \sqrt{u1!u2!v1!v2!v3!} \times \frac{A_{ii}^{s1} A_{yy}^{s2} C_{jj}^{t1} C_{gg}^{t2} C_{rr}^{t3} E_{ji}^{m11} E_{ji}^{m12} E_{gi}^{m13} E_{jy}^{m21} E_{jy}^{m22} E_{gy}^{m23} (2A_{yy})^{n12} (2C_{jj})^{k12} (2C_{rg})^{k13} (2C_{fg})^{k23}}{s1!s2!t1!t2!t3!m11!m12!m13!m21!m22!m23!n12!k12!k13!k23!} \times \frac{B_i^{\alpha_1} B_y^{\alpha_2} D_j^{\alpha_1} D_f^{\alpha_2} D_g^{\alpha_3'}}{|\alpha_1'| |\alpha_2'| |\alpha_1''| |\alpha_2''| |\alpha_3''|},$$

$$\text{где } \alpha_1' = u1 - 2s1 - m12 - m11 - m12 - m13, \alpha_1'' = v1 - 2t1 - k12 - k13 - m11 - m21, \\ \alpha_2' = u2 - 2s2 - n12 - m21 - m22 - m23, \alpha_2'' = v2 - 2t2 - k12 - k23 - m12 - m22, \\ \alpha_3'' = v3 - 2t3 - k13 - k23 - m13 - m23.$$

$$SVL32 = \sqrt{u1!u2!v1!v2!v3!v4!} \times \frac{A_{ii}^{s1} A_{yy}^{s2} C_{jj}^{t1} C_{gg}^{t2} C_{rr}^{t3} C_{ss}^{t4} E_{ji}^{m11} E_{ji}^{m12} E_{gi}^{m13} E_{ri}^{m14} E_{jy}^{m21} E_{jy}^{m22} E_{gy}^{m23} E_{ry}^{m24}}{s1!s2!t1!t2!t3!t4!m11!m12!m13!m14!m21!m22!m23!m24!} \times \frac{(2A_{yy})^{n12} (2C_{jj})^{k12} (2C_{rg})^{k13} (2C_{jr})^{k14} (2C_{fg})^{k23} (2C_{fr})^{k24} (2C_{gr})^{k34}}{n12!k12!k13!k14!k23!k24!k34!} \times \frac{B_i^{\alpha_1} B_y^{\alpha_2} D_j^{\alpha_1} D_f^{\alpha_2} D_g^{\alpha_3} D_r^{\alpha_4'}}{|\alpha_1'| |\alpha_2'| |\alpha_1''| |\alpha_2''| |\alpha_3''| |\alpha_4''|},$$

$$\alpha_1' = u1 - 2s1 - n12 - m11 - m12 - m13 - m14, \quad \alpha_2'' = v2 - 2t2 - k12 - k23 - m12 - m22,$$

$$\text{где } \alpha_2' = u2 - 2s2 - n12 - m21 - m22 - m23 - m24, \quad \alpha_3'' = v3 - 2t3 - k13 - k23 - m13 - m23,$$

$$\alpha_1'' = v1 - 2t1 - k12 - k13 - k14 - m11 - m21, \quad \alpha_4'' = v4 - 2t4 - k14 - k24 - k34 - m14 - m24.$$

Расчет интенсивностей в спектрах SVL - флуоресценции с комбинационных уровней реализуется программой SVLU1U2 по той же схеме, что и в предыдущей программе SVLU1 с использованием 13 модулей, в которых расчет ИФК выполняется по указанным выше формулам. Ниже в таблице представлена блок схема программного комплекса для компьютерного моделирования спектров резонансной флуоресценции (SVL - флуоресценции) многоатомных молекул.

Таблица. Блок – схема программного комплекса

d – смещения нормальных координат (в ед. $\text{\AA}(a.e.m.)^{1/2}$)	$\omega 02$ – частоты нормальных колебаний в основном электронном состоянии	$\omega 01$ – частоты нормальных колебаний в возбужденном электронном состоянии	Z – матрица Душинского
$i00 = 1(10, 100...)$ – шкала для интенсивностей 0–0 перехода	$\nu 00$ – частота вибронного перехода		$I0 = 10^{-2}$ ограничитель минимальной интенсивности выводимой на печать
Управляющие параметры			
$ND = 1$ или 0 – расчет с учетом или без учета эффекта Душинского		$NU = 1$ или 0 – вводится или не вводится матрица частотных интервалов	
Программы			
SVLU1		SVLU1U2	
Тип решаемой задачи			
$NS1 = (i \quad u1(i))$		$NS2 = \begin{pmatrix} i & u1(i) \\ y & u2(y) \end{pmatrix}$	
Задающие матрицы для отдельных типов переходов			
NS11		NS22	
Матрицы для задания линий сравнения			
IST1		IST2	
Матрицы частотных интервалов для выделения отдельных линий			
NU1		NU2	
Матрицы частот и вычисленных интенсивностей выделенных линий			
INU1		INU2	
Матрицы частот и вычисленных интенсивностей вибронных переходов			
RESU1		RESU1U2	
Построение вибронного спектра с помощью программы моделирования и визуализации контуров спектральных линий IX CONTOUR			

Исходные данные для расчета $\omega 01$, $\omega 02$, Z и d , приведенные в первой строке таблицы, формируются после масштабирования квантово-механических силовых полей в основном и возбужденном электронных состояниях в рамках квантовых моделей.

Дополнительно к этому введен параметр $i00$, который позволяет вычислять интенсивность в той шкале, в которой заданы экспериментальные интенсивности, когда интенсивность 0-0 полосы принимается равной 1, 10, 100,

Число рассчитанных вибронных переходов в многоатомной молекуле может быть очень большим, однако интенсивность многих переходов оказывается очень маленькой. Поэтому введен параметр I_0 , с помощью которого на печать выводятся только интенсивности тех переходов, у которых $I_{\text{выч}} > I_0$.

Управляющий параметр ND позволяет проводить расчет без учета эффекта Душинского, когда матрица Душинского автоматически становится единичной. Параметр NU обеспечивает расчет без введения матрицы частотных интервалов. Остальные параметры, приведенные в таблице, типы матриц и их структура были описаны выше, когда излагались алгоритмы программ $SVLU1$ и $SVLU1U2$.

Моделирование спектров SVL - флуоресценции заканчивается графическим построением полного спектра с помощью специальной программы для построения контуров вибронных полос.

Выводы

Описана структура программного комплекса для моделирования спектров SVL – флуоресценции многоатомных молекул на основе квантовых моделей молекул в основном и возбужденном электронных состояниях. Предложены оптимальные алгоритмы для расчета интегралов Франка-Кондона и интенсивностей вибронных полос. Описана структура управляющих параметров, которая позволяет моделировать спектры резонансной флуоресценции в интерактивном режиме.

Список литературы

1. Кон В. //Усп. Физ. Наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 336.
2. Попл Дж. //Усп. Физ. Наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 349.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).
4. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. P.1412-1424.
5. Березин К.В. //Оптика и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 309.
6. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. //Chem. Phys. Lett. 2000. V.325. №4. P. 477.
7. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Е.В. //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.398-401.
8. Березин К.В., Черняев С.Н., Кирносов Н.А., Березин В.И. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. “Новый ветер”. 2008, с.139.
9. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. //Оптика. и спектр. 2004. Т. 97. №2. С.1.
10. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997. -476с.
11. Березин В.И., Богачев Н.В., Абахеева З.М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Саратов. Изд. СГУ.1989. -92с.
12. Березин К.В., Березина Р.И. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. “Новый ветер”. 2002, с.148.

Решение обратной электронно-колебательной задачи по спектрам SVL- флуоресценции

М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, В.И. Березин

Введение

Большинство методик решения обратной вибронной задачи в основном касаются спектров поглощения. Не менее информативными являются и спектры резонансной флуоресценции (SVL -флуоресценции). Между этими двумя типами спектров имеются два основных различия. Первое, чисто техническое различие, обусловленное тем, что для получения спектров SVL -флуоресценции требуются лазеры с перестраиваемой частотой, а второе, чисто методическое - отсутствие в этих спектрах 0-0 полосы излучения, которая всегда закрыта возбуждающей линией лазера. По этой причине относительные

интенсивности полос могут оцениваться только по отношению к линии сравнения. Последнее обстоятельство требует разработки иных методов решения обратной вибронной задачи.

Постановка наиболее важной обратной вибронной задачи сводится к вычислению смещений нормальных координат и изменения геометрии молекулы при электронном возбуждении по интенсивностям вибронных полос в спектрах SVL -флуоресценции. В данной работе обсуждаются компьютерные методы решения обратной вибронной задачи на основе спектров резонансной флуоресценции.

Методика решения обратной электронно-колебательной задачи

Продемонстрируем методику решения на примере спектра SVL -флуоресценции с нулевого колебательного уровня (0-0-флуоресценции). Относительная интенсивность (по отношению к 0-0 полосе) основного тона полносимметричного колебания на частоте $\nu_{00} - \omega_j''$ определяется в приближении Франка-Кондона [1-4] по соотношению

$$I_{изл}^{отн} = \frac{s}{s_{00}} = \left(\frac{\nu_{00} - \omega_j''}{\nu_{00}} \right)^4 D_j^2$$

Здесь D_j - элементы матрицы D , которая связана с матрицей приведенных смещений нормальных координат Δ' соотношением [4]

$$D = -\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha^{-1} \Delta',$$

а матрица α имеет элементы, зависящие от частот нормальных колебаний молекулы в двух электронных состояниях и элементов ортогональной матрицы Душинского J [5]

$$\alpha_{ij} = \frac{\omega_i' + \omega_j''}{2\sqrt{\omega_i' \omega_j''}} J_{ij}.$$

Выберем указанную линию в качестве линии сравнения. Тогда для относительных интенсивностей первого и второго обертонов в прогрессии по j -му колебанию будем иметь

$$I_{n,21} = \left(\frac{\nu_{00} - 2\omega_j''}{\nu_{00} - \omega_j''} \right)^4 \left(\frac{2c_{jj} + D_j^2}{\sqrt{2}D_j} \right)^2$$

$$I_{n,31} = \left(\frac{\nu_{00} - 3\omega_j''}{\nu_{00} - \omega_j''} \right)^4 \left(\frac{6c_{jj} + D_j^3}{\sqrt{6}D_j} \right)^2$$

Путем преобразования этих соотношений получаем два алгебраических уравнения относительно D_j , выраженные через опытные относительные интенсивности $I_{n,21}$ и $I_{n,31}$

$$D_j^2 - G_0 D_j + 2C_1 = 0, \quad D_j^2 - G_1 + 6C_1 = 0$$

где

$$G_0 = \left(\frac{\nu_{00} - \omega_j''}{\nu_{00} - 2\omega_j''} \right)^2 (2I_n 21)^{\frac{1}{2}}, \quad G_1 = \left(\frac{\nu_{00} - \omega_j''}{\nu_{00} - 3\omega_j''} \right)^2 (6I_n 31)^{\frac{1}{2}},$$

$$C_1 = \frac{\gamma_j^2 - 1}{2(\gamma_j^2 + 1)}, \quad \gamma_j = \left(\frac{\omega_j''}{\omega_j'} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Оба уравнения определяют одну и ту же величину D_j . Одна из них может быть использована как основная, а вторая нужна для контроля. В дальнейшем можно использовать и их среднее значение. Знаки D_j предварительно устанавливаются по результатам решения прямой вибронной задачи в нулевом приближении.

Вычисленную величину $D_j = D_j^{эм}$ теперь можно использовать как эталон для оценки интенсивности 0-0 полосы излучения по формуле

$$I_{00}^{meop} = \left(\frac{\nu_{00}}{\nu_{00} - \omega_j''} \right)^4 \frac{S(\nu_{00} - \omega_j'')}{(D_j^{эм})^2}$$

где $S(\nu_{00} - \omega_j'')$ - площадь контура головной линии прогрессии, которая может оцениваться в произвольных единицах, например, в пикселях при сплошной заливке экспериментального контура.

Из формулы видно, что интенсивность I_{00}^{meop} (площадь контура 0-0 полосы) оценивается в тех же единицах, что и площадь головной линии $S(\nu_{00} - \omega_j'')$.

Естественно, что для надежного расчета I_{00}^{meop} для спектра 0-0-флуоресценции в целом, следует выбрать самую интенсивную головную линию, то есть, j -ое колебание, которое имеет самую длинную прогрессию.

Если в приведенных выше формулах заменить s_{00} на I_{00}^{meop} , то мы получаем общую формулу для оценки параметров D_s полносимметричных колебаний по интенсивностям головных линий

$$D_s = \left(\frac{\nu_{00}}{\nu_{00} - \omega_s''} \right)^2 \left(\frac{S(\nu_{00} - \omega_s'')}{I_{00}^{meop}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\nu_{00} - \omega_j''}{\nu_{00} - \omega_s''} \right)^2 \left(\frac{S(\nu_{00} - \omega_s'')}{S(\nu_{00} - \omega_j'')} \right)^{\frac{1}{2}} D_j^{эм}$$

Знаки D_s , как уже упоминалось, устанавливаются по результатам решения прямой вибронной задачи в нулевом приближении. Формируя из D_s матрицу D теперь можно вычислить приведенные смещения нормальных координат Δ

$$\Delta' = -\sqrt{2}\alpha D = -\sqrt{2}E^{-1}D$$

и сами смещения d

$$d_j = \sqrt{\frac{h}{2\pi\omega_j}} \Delta'_j$$

Последним шагом в алгоритме является расчет матрицы изменений геометрических параметров молекулы ΔS при электронном возбуждении по формуле

$$\Delta S = L'd,$$

где L' - матрица формы колебаний в возбужденном электронном состоянии.

Описанный алгоритм решения обратной вибронной задачи для спектра 0-0-флуоресценции был обобщен и на другие типы спектров SVL -флуоресценции. Для каждого типа вибронного спектра были составлены уравнения для расчета элементов матрицы D . Типы спектров и соответствующие им уравнения представлены в табл.1. В табл.1 для сравнения включен и рассмотренный выше вариант для спектра 0-0-флуоресценции.

Алгоритмы расчета и программы

На основе уравнений, представленных в табл.1, было создано 5 программ автоматизированного расчета смещений нормальных координат и изменения геометрии молекулы при электронном возбуждении по опытным интенсивностям линий в прогрессиях SVL -флуоресценции с одновременным расчетом интенсивностей линий в прогрессиях по найденным смещениям нормальных координат с учетом эффекта Душинского.

Исходные данные

В каждой программе имеется 7 модулей, которые используют следующие исходные данные:

ω_{02} – частоты нормальных колебаний в основном электронном состоянии (в ед. 10^3см^{-1}),

ω_{01} – частоты нормальных колебаний в возбужденном электронном состоянии (в ед. 10^3см^{-1}),

Z - матрица Душинского,

ν_{00} - частота 0-0 перехода (в ед. см^{-1}),

L' - матрица форм колебаний в возбужденном электронном состоянии,

$IEXP$ -матрица опытных интегральных интенсивности в прогрессиях SVL - флуоресценции.

Результаты модельного расчета

Ниже приведены фрагменты модельного автоматизированного расчета интенсивностей в прогрессиях двух колебаний с номерами 1 и 4 в спектре SVL - флуоресценции с уровня комбинационного тона.

Номера колебаний, с комбинационного уровня которых происходит флуоресценция

$$J=4, \quad i=2.$$

Нелинейные уравнения для расчета параметров матрицы В для основных тонов полносимметричных колебаний по опытным относительным интенсивностям линий в прогрессиях спектров SVL - флуоресценции *

1	<p>Спектр SVL флуоресценции с нулевого уровня (0-0-флуоресценция). Прогрессия вычисляется для j-го колебания.</p> <p>$I_n 21$ - отношение интенсивности первого обертона к основному тону.</p> <p>$I_n 31$ - отношение интенсивности второго обертона к основному тону.</p> $D_j^2 - G0D_j + 2C_j = 0, \quad D_j^2 - G1 + 6C_j = 0$ $G0 = \left(\frac{\nu_{00} - \omega_j''}{\nu_{00} - 2\omega_j''} \right)^2 (2I_n 21)^{\frac{1}{2}}, \quad G1 = \left(\frac{\nu_{00} - \omega_j''}{\nu_{00} - 3\omega_j''} \right)^2 (6I_n 31)^{\frac{1}{2}}$
2	<p>Спектр SVL -флуоресценции с уровня основного тона j-го колебания. Прогрессия вычисляется для j-го колебания.</p> $D_j^3 - G2D_j^2 - 2(E_j - C_j)D_j + G2E_j = 0, \quad D_j^4 + [3(2C_j - E_j)G3]D_j^2 + E_j(G3 - 6C_j) = 0$ $G2 = \left(\frac{\nu_{00} + \omega_j' - \omega_j''}{\nu_{00} + \omega_j' - 2\omega_j''} \right)^2 (2I_n 21)^{\frac{1}{2}}, \quad G3 = \left(\frac{\nu_{00} + \omega_j' - \omega_j''}{\nu_{00} + \omega_j' - 3\omega_j''} \right)^2 (6I_n 31)^{\frac{1}{2}}$
3	<p>Спектр SVL -флуоресценции с уровня основного тона j-го колебания Прогрессия вычисляется для i-го колебания (i ≠ j).</p> $D_i^2 - H2D_i + 2C_i = 0, \quad D_i^2 - H3 + 6C_i = 0$ $H2 = \left(\frac{\nu_{00} + \omega_j' - \omega_i''}{\nu_{00} + \omega_j' - 2\omega_i''} \right)^2 (2I_n 21)^{\frac{1}{2}}, \quad H3 = \left(\frac{\nu_{00} + \omega_j' - \omega_i''}{\nu_{00} + \omega_j' - 3\omega_i''} \right)^2 (6I_n 31)^{\frac{1}{2}}$
4	<p>Спектр SVL -флуоресценции с уровня первого обертона j-го колебания. Прогрессия вычисляется для j-го колебания.</p> $D_j^4 - G31D_j^3 + 2(A_j + C_j - 2E_j)D_j^2 - 2G31(A_j - E_j)D_j + 2(2A_jC_j - E_j^2) = 0$ $D_j^4 + 2\left(3C_j + A_j - 3E_j - \frac{G4}{2}\right)D_j^2 + 6\left[2A_jC_j - 2E_jC_j + E_j^2 - \frac{G4(A_j - E_j)}{3}\right] = 0$ $G31 = \left(\frac{\nu_{00} + 2\omega_j' - \omega_j''}{\nu_{00} + 2\omega_j' - 2\omega_j''} \right)^2 (2I_n 21)^{\frac{1}{2}}, \quad G4 = \left(\frac{\nu_{00} + 2\omega_j' - \omega_j''}{\nu_{00} + 2\omega_j' - 3\omega_j''} \right)^2 \sqrt{(6I_n 31)}$
5	<p>Спектр SVL -флуоресценции с комбинационного уровня двух основных тонов j и i. Прогрессия вычисляется для j-го колебания.</p> $D_j^3 - G5D_j^2 - 2(E_j - C_j)D_j + G5E_j = 0$ $D_j^4 - 3\left(E_j - 2C_j + \frac{G6}{3}\right)D_j^2 - 6C_jE_j + G6E_j = 0$ $G5 = \left(\frac{\nu_{00} + \omega_j' + \omega_i' - \omega_j''}{\nu_{00} + \omega_j' + \omega_i' - 2\omega_j''} \right)^2 (2I_n 21)^{\frac{1}{2}}, \quad G6 = \left(\frac{\nu_{00} + \omega_j' + \omega_i' - \omega_j''}{\nu_{00} + \omega_j' + \omega_i' - 3\omega_j''} \right)^2 (6I_n 31)^{\frac{1}{2}}$

*

Здесь $\gamma_j = \left(\frac{\omega_j''}{\omega_j'} \right)^{\frac{1}{2}}$, $A_j = -\frac{\gamma_j^2 - 1}{2\gamma_j^2(\gamma_j^2 + 1)}$, $C_j = \frac{\gamma_j^2 - 1}{2(\gamma_j^2 + 1)}$, $E_j = \frac{2}{\gamma_j^2 + 1}$, ω_j'' , ω_j' -

частоты колебаний в основном и возбужденном электронных состояниях.

Управляющие параметры программы ND = 1 или 0 - расчет с учетом или без учета эффекта Душинского. PAB = 1 или 0 - частоты выводятся в шкале колебательного сдвига $\Delta\Omega$ или в шкале вибронных частот $\nu_{00} - \Delta\Omega$ (в ед. см^{-1}).

Матрица опытных интегральных интенсивностей
в прогрессиях колебаний 1 и 4

$$I_{EXP1U2} = \begin{pmatrix} 1 & -4 \\ 1,222 & 0,482 \\ 0,324 & 0,110 \\ 0,060 & 0,771 \\ 0,009 & 0,915 \\ 0,001 & 0,616 \\ 0 & 0,301 \\ 0 & 0,118 \\ 0 & 0,040 \end{pmatrix} N(\pm)$$

В таблице отрицательный номер колебания -4 означает, что колебание 4 имеет отрицательное значение смещения d_4 (-0,399), которое приведено ниже.

Результаты расчета

σ - среднеквадратичные отклонения опытных и вычисленных интенсивностей в прогрессиях

$$\sigma = (0,077; 0,069)$$

d01- матрица вычисленных смещений нормальных координат (в ед. $A(\text{a.e.m.})^{1/2}$) для колебаний с номерами 1, 2, 3, 4

$$d01 = \begin{pmatrix} 0,203 \\ 0,050 \\ 0 \\ -0,399 \end{pmatrix}$$

RES – матрица частот, опытных и вычисленных интенсивности линий в прогрессиях двух колебаний с номерами 1 и 4, которая выводится на печать

RES=

1	0	0	4	0	0
1147	1.222	1.116	677	0.482	0.332
2294	0.324	0.313	1354	0.110	0.183
3441	0.060	0.062	2031	0.771	0.901
4588	0.009	0/010	2708	0.915	1.016
5735	0.001	0.001	3385	0.616	0.675
6882	0	0	4062	0.301	0.330
8029	0	0	4739	0.118	0.130
9176	0	0	5416	0.040	0.044
$\Delta\Omega (\text{см}^{-1})$	I_1^{on}	$I_1^{бьч}$	$\Delta\Omega (\text{см}^{-1})$	I_4^{on}	$I_4^{бьч}$

В алгоритме предусмотрено еще два шага:

а) вычисление изменения геометрии молекулы при электронном возбуждении по формуле

$$\Delta S = L'd01,$$

б) построение вычисленного вибронного спектра с помощью программы моделирования и визуализации контуров спектральных линий.

Выводы

Предложен алгоритм и составлены программы для решения обратной вибронной задачи по спектрам резонансной флуоресценции при лазерном возбуждении. Алгоритм включает в себя следующие этапы:

- 1) расчет параметров D_j для основных тонов полносимметричных колебаний в приближении одномерного осциллятора на основе решения системы двух нелинейных уравнений;
- 2) нахождение корней двух уравнений и выбор общего корня D_j .
- 3) расчет смещений нормальных координат d в приближении одномерного осциллятора;
- 4) расчет смещений нормальных координат d с учетом эффекта Душинского путем минимизации среднеквадратичных отклонений опытных и вычисленных интенсивностей в прогрессиях;
- 5) расчет изменения геометрии молекулы при электронном возбуждении;
- 6) расчет интенсивностей линий в прогрессиях с учетом эффекта Душинского;
- 7) построение вычисленного вибронного спектра с помощью программ моделирования и визуализации контуров спектральных линий.

Список литературы

1. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. -772с.
2. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997. -476с.
3. Березин В.И., Богачев Н.В., Абахаева З.М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Саратов. Изд. СГУ. 1989, -92с.
4. Березин К.В., Березина Р.И. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. "Новый ветер". 2002, , с.148.
5. Березин К.В., Черняев С.Н., Кириосов Н.А., Березин В.И. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. "Новый ветер". 2008, с.139.
6. Березин К.В., Березин В.И., Березин М.К. Проблемы оптической физики и биофотоники. Саратов: Изд. "Новый ветер".2009, с.184.
7. Кон В. //Усп. Физ. Наук. 2002. Т. 172. № 3, с.336.
8. Попл Дж. //Усп. Физ. Наук. 2002. Т. 172. № 3, с.349.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).

Программа для расчета электронно-колебательных спектров поглощения и флуоресценции с учетом зависимости интенсивностей от температуры

М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, В.И. Березин

Введение

Описаны алгоритмы и программа для расчета электронно-колебательных (вибронных) спектров поглощения и флуоресценции с учетом зависимости интенсивностей от температуры. Алгоритмы основаны на построении квантовых моделей молекул в основном и возбужденном электронных состояниях с применением методов ab

initio и теории функционала плотности (DFT-методов) [1-3] и современных методов решения задач молекулярной динамики таких как масштабирование квантово-механических силовых полей [4,5], использование шкал для масштабирования частот [6,7], вычисление эффективных силовых полей [8], оценка ангармонических эффектов [9] и других. Предложен параметрический метод учета эффекта Герцберга-Теллера для расчета интенсивностей вибронных полос.

Учет температурной зависимости

При расчете вибронных спектров использовались интегралы Франка-Кондона (ИФК) вида

$$\begin{aligned} & \langle U_1(i) | V_1(j)V_2(f)V_3(g)V_4(r) \rangle, \\ & \langle U_1(i)U_2(y) | V_1(j)V_2(f)V_3(g)V_4(r) \rangle, \\ & \langle 0 | V_1(j)V_2(f)V_3(g)V_4(r) \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

которые с помощью метода перестановочных матриц [10], не выводя дополнительных формул для ИФК, можно привести к виду

$$\begin{aligned} & \langle U_1(j)U_2(f)U_3(g)U_4(r) | V_1(i) \rangle, \\ & \langle U_1(j)U_2(f)U_3(g)U_4(r) | V_1(i)V_2(j) \rangle, \\ & \langle U_1(j)U_2(f)U_3(g)U_4(r) | (0)^n \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

В такой форме с их помощью можно описывать «горячие» переходы в спектре поглощения. Указанный факт был использован нами при создании программ для расчета относительных интенсивностей «холодных» и «горячих» переходов и абсолютных интенсивностей линий в спектрах флуоресценции и поглощения с учетом зависимости интенсивностей от температуры.

В состоянии термодинамического равновесия интенсивность «горячей» полосы поглощения может быть оценена по формуле из [11]

$$I_{\text{полг}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{8\pi^3 n\nu N}{3hc} \left| \langle f(u'_\sigma) | \vec{M} | i(v''_\lambda) \rangle \right|^2$$

в которой N следует заменить на населенность уровня N_j , с которого начинается вибронный переход [12]

$$N_j = N \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n V_i'' \omega_i''\right) \prod_{\eta=1}^M \left(1 - e^{-\frac{h\omega_\eta''}{k\tau}}\right) \quad (3)$$

где n - число осцилляторов (нормальных колебаний) в основном электронном состоянии, участвующих в вибронном переходе, V_i'' , ω_i'' - квантовые числа и частоты колебаний этих осцилляторов, M - число нормальных колебаний молекулы.

Подставляя (4) в (3), получаем для абсолютных интенсивностей вибронных полос поглощения на частотах ν_{00} и ν в приближении Франка – Кондона

$$I_{\text{ногл}}^{\text{abc}}(\nu_{00}) = \frac{8\pi^3 n \nu_{00} N}{3hc} \langle (0') | (0'') \rangle^2 \overline{M}_{if}^2(0) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}})$$

$$I_{\text{ногл}}^{\text{abc}}(\nu) = \frac{8\pi^3 n \nu N}{3hc} \langle (U'_\delta) | (V''_\lambda) \rangle^2 \overline{M}_{if}^2(0) \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n V_i'' \omega_i''\right) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}}), \quad (4,5)$$

а для относительной интенсивности

$$I_{\text{ногл}}^{\text{omn}}(\nu) = \frac{\nu}{\nu_{00}} \left(\frac{\langle (U'_\delta) | (V''_\lambda) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} \right)^2 \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n V_i'' \omega_i''\right) \quad (6)$$

Для компьютерных расчетов удобно выразить абсолютную интенсивность поглощения (5) через относительную (6)

$$I_{\text{ногл}}^{\text{abc}}(\nu) = c_1 I_{\text{ногл}}^{\text{omn}}(\nu) \langle (0') | (0'') \rangle^2 \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}})$$

$$\text{где } c_1 = \frac{8\pi^3 n \nu_{00} N}{3hc} \overline{M}_{if}^2(0), \quad (7,8)$$

а сам расчет абсолютных интенсивностей выполнять в единицах c_1 .

Что касается спектров обычной флуоресценции, то большое число фактов и, в частности, независимость контура полосы люминесценции от частоты возбуждающего света [13] показывают, что между актами поглощения и испускания света происходит очень быстрое перераспределение энергии по колебательным степеням свободы. В результате этого при стационарном режиме возбуждения устанавливается температурное распределение по колебательным уровням возбужденной молекулы [12]. Поэтому число вибронных переходов с излучением определяется населенностью этих колебательных состояний N_i

$$N_i = N \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^m U_i' \omega_i'\right) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}}) \quad (9)$$

где N - число возбужденных молекул в единице объема, m - число осцилляторов возбужденной молекулы, участвующих в вибронном переходе с излучением, U_i', ω_i' - квантовые числа и частоты колебаний этих осцилляторов.

Подставляя (9) в формулу для интенсивности флуоресценции из [14], получаем для абсолютных интенсивностей вибронных полос в спектре флуоресценции на частотах ν_{00} и ν в приближении Франка – Кондона

$$I_{\text{изл}}^{\text{abc}}(\nu_{00}) = \frac{64\pi^4 n^3 \nu_{00}^4 N}{3c^3} \langle (0') | (0'') \rangle^2 \overline{M}_{if}^2(0) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}})$$

$$I_{\text{изл}}^{\text{abc}}(\nu) = \frac{64\pi^4 n^3 \nu^4 N}{3c^3} \langle (U'_\delta) | (V''_\lambda) \rangle^2 \overline{M}_{if}^2(0) \exp\left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^n U_i' \omega_i'\right) \prod_{\eta=1}^M (1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}}), \quad (10)$$

а для относительной интенсивности (по отношению к линии излучения на частоте ν_{00})

$$I_{изл}^{omn}(\nu) = \left(\frac{\nu}{\nu_{00}} \right)^4 \left(\frac{\langle (U'_s) | (V'_\lambda) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} \right)^2 \exp \left(-\frac{h}{k\tau} \sum_{i=1}^m U'_i \omega'_i \right) \quad (11)$$

Компьютерный расчет абсолютной интенсивности вибронной полосы в спектре флуоресценции выполняется через относительную интенсивность

$$I_{изл}^{abc}(\nu) = c_2 I_{изл}^{omn}(\nu) \langle (0') | (0'') \rangle^2 \prod_{\eta=1}^M \left(1 - e^{-\frac{h\omega'_\eta}{k\tau}} \right) \quad (12)$$

а сама интенсивность вычисляется в единицах c_2

$$c_2 = \frac{64\pi^4 n^3 \nu_{00}^4 N}{3c^3} \overline{M}_{if}^2(0) \quad (13)$$

Из формул (6) и (11) видно, что относительные интенсивности «холодных» переходов в спектрах поглощения и флуоресценции не зависят от температуры, так как такие переходы начинаются из нулевых колебательных состояний ($V_i'' = U_i''$) и экспоненциальный множитель в этих формулах равен 1.

Соотношения (4)-(5) и (10)-(11) легко обобщаются на случай, когда расчет выполняется с учетом эффекта Герцберга-Теллера (ЭГТ). Для этого в них нужно сделать замену

$$\langle (U'_s) | (V'_\lambda) \rangle^2 \overline{M}_{if}^2(0) \rightarrow \overline{MP}^2 \quad (14)$$

где \overline{MP} - момент перехода, состоящий в общем случае из двух вкладов - франк-кондоновского \overline{FK} , учет которого описан выше, и герцберг-теллеровского \overline{GT} .

Для моделирование вибронных спектров поглощения и флуоресценции с учетом зависимости интенсивностей от температуры создан программный комплекс, состоящий из трех программ FLU1ABS, FLU1U2ABS, ABSORP.

Основные параметры, типы матриц и их структура сохраняются такими же, как и при моделировании спектров SVL-флуоресценции [14]. Дополнительно введен параметр TAB - абсолютная температура и два управляющих параметра - SVAB и IABS, которые позволяют по одной и той же программе проводить отдельно расчет интенсивностей в спектрах флуоресценции и поглощения. Программы FLU1, FLU1U2 для спектров поглощения рассчитывают интенсивности только «горячих» полос, возникающих с возбужденных уровней всех осцилляторов, когда их квантовые числа меняются от 1 до 6, т.е. с уровня тона и пяти обертонов всех колебаний (FLU1), а также с уровней их комбинационных парных тонов (FLU1U2).

Для расчета интенсивностей переходов в поглощении с нулевого уровня выделена специальная программа ABSORP.

Программный комплекс позволяет рассчитывать как относительные (по отношению к 0-0 полосе или полосе сравнения), так и абсолютные интенсивности (в единицах c_1 (8) или c_2 (13)) вибронных полос в спектрах поглощения и флуоресценции многоатомных молекул.

Исходные данные программ

d- смещения нормальных координат (в ед. $A(a.e.m.)^{1/2}$),

ω_{02} - частоты нормальных колебаний в основном электронном состоянии (в ед. 10^3 см^{-1}),

ω_{01} - частоты нормальных колебаний в возбужденном электронном состоянии (в ед. 10^3 см^{-1}),

Z- матрица Душинского,

$i_{00} = 1(10, 100\dots)$ - шкала для интенсивности 0-0 -перехода,

TAB - абсолютная температура (в ед. °K),

ν_{00} - частота 0-0 перехода (в ед. см⁻¹),

I_0 - ограничитель минимальной интенсивности, выводимой на печать.

Управляющие параметры

ND = 1 или 0 - расчет с учетом или без учета эффекта Душинского,

NU = 1 или 0 - вводится или не вводится матрица частотных интервалов,

SVAB = 1 или 0 - расчет «горячих» полос в спектрах флуоресценции или поглощения,

IABS = 1 или 0 - расчет абсолютных или относительных интенсивностей в спектрах флуоресценции и поглощения.

Все необходимые исходные данные формируются на основе решения задач молекулярной динамики в рамках квантовых моделей по базовой программе [3]. Избранными являются квантовые модели, построенные с применением методов ab initio и теории функционала плотности (DFT-методов).

Блок-схема программного комплекса для компьютерного моделирования вибронных спектров поглощения и флуоресценции многоатомных молекул с учетом зависимости интенсивностей от температуры

Программы

FLU1ABS

FLU1U2ABS

ABSORP

Задающие матрицы для отдельных типов переходов[⊕]

NS11		NS22		NS33	
1	1	1	1	1	1
2	1	2	1	2	1
3	1	3	0	3	1
4	0	4	0	4	1
5	0	5	0	5	1
6	0	6	0	6	1
7	0	7	1	7	1
8	1	8	0	8	0
9	0	9	0	9	0
10	0	10	1	10	0
11	0	11	0	11	1
12	0	12	0	12	1
13	0	13	1	13	0

Матрицы для задания линий сравнения

IST1

IST2

IST3

Матрицы частотных интервалов для выделения отдельных линий

NU1

NU2

NU3

Матрицы частот и вычисленных интенсивностей выделенных линий

INU1

INU2

INU3

Матрицы параметров и вычисленных интенсивностей вибронных переходов

RESU1

RESU1U2

RESABSORP

Построение вибронного спектра с помощью программы моделирования и визуализации контуров спектральных линий 1XCONTOUR

Задающие матрицы определяют 13 типов вибронных переходов (первый столбец), каждый из которых или несколько из них одновременно могут быть актуализированы подстановкой 1 в правый столбец.

Параметрический учет эффекта Герцберга-Теллера

Программный комплекс можно использовать и для моделирования вибронных спектров в учетом ЭГТ. С этой целью (14) можно привести к виду [15]

$$\overline{MP}(\nu) = \langle (0') | (0'') \rangle \vec{M}_{if}(0) (\vec{B}_s + |\vec{B}'_s) \quad (15)$$

и ввести для относительного момента ЭГТ параметр

$$\vec{B}'_s = \sum_t \frac{\vec{S}'_t}{M_{if}(0)} (1 + 2A)_{ts} \quad (16)$$

в который входит \vec{S}'_t - производная от момента перехода по нормальной координате.

Рассмотрим случай, когда за счет ЭГТ в вибронном спектре проявляются антисимметричные колебания представления Γ .

Если электронный переход разрешен на компоненте τ , а «заимствование» интенсивности происходит по компоненте σ , то относительные интенсивности полносимметричного и антисимметричного фундаментальных колебаний будут равны

$$I_{\text{полн}}^{\text{отн}}(\nu_s) = \frac{\nu}{\nu_{00}} B_s^2 \quad (17)$$

$$I_{\text{полн}}^{\text{отн}}(\nu_{as}) = \frac{\nu}{\nu_{00}} (B_s'^{\sigma})^2$$

$$B_s'^{\sigma} = \sum_{t=1}^k G_t'^{\sigma} (1 + 2A)_{ts}$$

$$\text{где } G_t'^{\sigma} = \frac{S_t'^{\sigma}}{M_{if}^{\tau}(0)} \quad (18)-(20)$$

а суммирование проводится по колебаниям представления Γ , число которых равно k .

Из (17) и (18) видно, что относительную интенсивность антисимметричного колебания можно вычислять так же, как и полносимметричного колебания, если ввести матрицу B^{as} с компонентами

$$B^{as} = \begin{pmatrix} B_1'^{\sigma} \\ B_2'^{\sigma} \\ \vdots \\ B_k'^{\sigma} \end{pmatrix} \quad (21)$$

Приведенные смещения нормальных координат Δ' для полносимметричных колебаний, когда матрица B считается известной, находятся по соотношению

$$\Delta' = \sqrt{2}(1 + \beta\alpha^{-1})^{-1} B = \sqrt{2}(1 - 2A)^{-1} B \quad (22)$$

Введем матрицу эффективных приведенных смещений для антисимметричных колебаний представления Γ , заменив в (22) B на B^{as}

$$\Delta' = \sqrt{2}(1 - 2A)^{-1} B^{as} \quad (23)$$

Введение матрицы Δ' позволяет при компьютерном моделировании учесть вклад антисимметричных колебаний в вибронный спектр поглощения. Для этого следует выполнить два расчета.

Первый расчет выполняется в приближении Франка-Кондона, когда приведенные смещения для всех антисимметричных колебаний равны 0. В результате будут вычислены интенсивности всех полносимметричных колебаний, включая четные обертоны антисимметричных колебаний.

Второй расчет выполняется, когда для антисимметричных колебаний представления Γ вводятся приведенные смещения Δ' . Результаты такого расчета будут содержать не только интенсивности переходов для антисимметричных колебаний, активных по ЭГТ, но и интенсивность комбинационных переходов, с участием полносимметричных колебаний и колебаний представления Γ .

Выделяя эти колебания из расчетных данных и суммируя с результатами первого расчета, мы получаем полный вибронный спектр поглощения, который теперь содержит наиболее интенсивные вибронные полосы.

Если электронный переход запрещен $\vec{M}_{if}(0) = 0$, то в (20) следует положить $\vec{M}_{if}(0) = I$ и выполнить расчет по тому же алгоритму, что и для разрешенного перехода, но с одним исключением, состоящим в том, что относительная интенсивность вибронного перехода теперь должна вычисляться по отношению к линии сравнения, которая может быть задана с помощью матрицы ISTЗ.

Для спектров флуоресценции расчет полного вибронного спектра может быть выполнен аналогичным образом. Для этого определим относительную интенсивность антисимметричного фундаментального колебания по соотношению

$$I_{\text{погл}}^{\text{омн}}(\nu_{as}) = \left(\frac{\nu}{\nu_{00}} \right)^4 (D_s' \sigma)^2$$

$$\text{где } D_s' \sigma = \sum_{i=1}^k G_i' \sigma E_{is} \quad (24) - (25)$$

Введем матрицу D^{as} с компонентами

$$D^{as} = \begin{pmatrix} D_1' \sigma \\ D_2' \sigma \\ \vdots \\ D_k' \sigma \end{pmatrix} \quad (26)$$

и с ее помощью вычислим матрицу эффективных приведенных смещений

$$\Delta 2' = -\sqrt{2}\alpha D^{as} = -\sqrt{2}E^{-1}D^{as} \quad (27)$$

Для получения полного вибронного спектра излучения расчет выполняется, как и в случае спектра поглощения, в два шага - в приближении Франка-Кондона и с учетом эффективных смещений $\Delta 2'$ для антисимметричных колебаний, представления Г.

Если активными по ЭГТ оказываются полносимметричные колебания, то в этом случае нельзя проводить два альтернативных расчета, как в случае антисимметричных колебаний, так как в (15) оба члена B'_s и B'_s при расчете интенсивностей могут быть одновременно отличными от нуля. При наличии экспериментального вибронного спектра можно ограничиться расчетом интенсивностей в приближении Франка-Кондона, если путем вариации смещений нормальных координат удастся воспроизвести опытное распределение относительных интенсивностей в спектре. Это касается прежде всего прогрессий. Если такого согласия не наблюдается, то следует учесть вклад ЭГТ. Интенсивность полносимметричных колебаний в поглощении в этом случае может быть представлена в частном случае, когда электронный переход разрешен по компоненте τ , а переход в третье электронное состояние z разрешен по компоненте σ , в виде

$$I_{\text{погл}}^{\text{отн}}(\nu) = \frac{\nu}{\nu_{00}S'_{00}} \left\{ \left(\frac{\langle (U'_\delta) | (V''_\lambda) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} \right)^2 \left[\sum_{s=1}^n G'_s{}^\sigma \left(\sqrt{U'_s+1} \left\langle \prod_{\lambda=1}^n (U'_s + \delta_{\lambda s}) \right\rangle | (V''_\lambda) \right) + \sqrt{U'_s} \left\langle \prod_{\lambda=1}^n (U'_s - \delta_{\lambda s}) \right\rangle | (V''_\lambda) \right] + \sum_{t=n+1}^N G'_t{}^\sigma \left\langle \prod_{\lambda=1}^n (U'_\lambda 1_t) \right\rangle | (V''_\lambda) \right\}^2$$

где $S'_{00} = \left(1 + \sum_{t=1}^N G'_t{}^\sigma B_t \right)^2$,

(28) – (29)

а $G'_t{}^\sigma$ определено в (20).

Для относительных интенсивностей в спектре флуоресценции аналогичным образом получаем

$$I_{\text{изл}}^{\text{отн}}(\nu) = \frac{\nu^4}{\nu_{00}^4 S''_{00}} \left\{ \left(\frac{\langle (U'_\delta) | (V''_\lambda) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} \right)^2 \left[\sum_{s=1}^n G''_s{}^\sigma \left(\sqrt{V''_s+1} \left\langle (U'_\delta) | \prod_{\lambda=1}^n (V''_s + \delta_{\lambda s}) \right\rangle \right) + \sqrt{V''_s} \left\langle (U'_\delta) | \prod_{\lambda=1}^n (V''_s - \delta_{\lambda s}) \right\rangle \right] + \sum_{t=n+1}^N G''_t{}^\sigma \left\langle (U'_\delta) | \prod_{\lambda=1}^n (V''_\lambda 1_t) \right\rangle \right\}^2$$

где $S''_{00} = \left(1 + \sum_{t=1}^N G''_t{}^\sigma D_t \right)^2$.

(30) – (31)

Чтобы исключить влияние параметров S'_{00} и S''_{00} в (28) и (30), удобнее при моделировании вычислять относительные интенсивности не по отношению к 0-0 полосе, а по отношению к линии сравнения.

Если электронный переход запрещен ($\vec{M}_{if}(0) = 0$), то в (28) и (30) следует приравнять 0 относительный ИФК ($\langle\langle 0' | 0'' \rangle\rangle = 0$), в $G_s'^\sigma, G_s''^\sigma$ (20) положить $M_{if}^\tau(0) = 1$, в (29) и (31) опустить 1 в скобках. Такая операция исключает франк-кондоновский вклад \overrightarrow{FK} в интенсивность.

Выводы

Представлена блок-схема программного комплекса для компьютерного моделирования вибронных спектров поглощения и флуоресценции многоатомных молекул с учетом зависимости интенсивностей от температуры. Все необходимые исходные данные для комплекса формируются на основе решения задач молекулярной динамики в рамках квантовых моделей. Предложен параметрический метод учета эффекта Герцберга-Теллера для расчета интенсивностей вибронных полос.

Список литературы

1. Кон В. //Усп. Физ. Наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 336.
2. Попл Дж. //Усп. Физ. Наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 349.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).
4. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. P.1412-1424.
5. Березин К.В. //Оптика и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 309.
6. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. //Chem. Phys. Lett. 2000. V.325. №4. P. 477.
7. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Е.В. //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.398-401.
8. Березин К.В., Черняев С.Н., Кириосов Н.А., Березин В.И. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. "Новый ветер".2008, с.139.
9. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. //Оптика. и спектр. 2004. Т. 97. №2. С.1.
10. Березин В.И., Богачев Н.В., Абахаева З.М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Саратов. Изд. СГУ.1989. -92с.
11. Березин М.К., Тен Г.Н., Березин К.В., Березин В.И. Компьютерное моделирование электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. Статья в этом сборнике.
12. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: ГИФМЛ, 1962.-891с.
13. Степанов Б.И., Грибковский В.П. Введение в теорию люминесценции. Минск: Изд. АН БССР,1963. -352с.
14. Березин М.К., Тен Г.Н., Березин К.В., Березин В.И. Моделирование спектров SVL-флуоресценции. Статья в этом сборнике.
15. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука,1997.-476с.

Решение обратной электронно-колебательной задачи методами численного моделирования

М.К. Березин, Г.Н. Тен, К.В. Березин, В.И. Березин

Введение

Решение обратной вибронной задачи проводится с целью получения информации о спектральных и структурных параметрах молекул непосредственно из экспериментальных вибронных спектров. К числу таких параметров относятся частоты нормальных колебаний и потенциальные функции в возбужденных электронных состояниях, изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении, производные от момента перехода по нормальным координатам, характеризующие эффекты электронно-колебательного взаимодействия и элементы матрицы Душинского, оценивающие «перепутывание» нормальных координат при электронном возбуждении [1]. Все указанные параметры могут быть вычислены, как показано в [2], в рамках квантовых моделей при решении прямой вибронной задачи с помощью комплекса программ с применением методов *ab initio* и теории функционала плотности (DFT-методов). Однако, приближенность

квантовых моделей не позволяет рассчитывать эти параметры с точностью, достаточной для удовлетворительной интерпретации экспериментальных вибронных спектров. В связи с этим в программном комплексе предусмотрен ряд процедур, с помощью которых в интерактивном режиме возможно уточнение параметров исходной модели с целью получения лучшего согласия с экспериментом. Описание этих процедур и является целью данной работы.

Частоты колебаний и силовые поля

Частоты нормальных колебаний в возбужденных электронных состояниях могут быть оценены с повышенной точностью теми же методами, что и для основных электронных состояний - методами переноса масштабирующих множителей [3], методом частотных сдвигов [4] или с помощью частотных масштабирующих функций [5]. Наличие таких уточненных частот колебаний позволяет провести масштабирование квантово-механического силового поля исходной модели и оценить эффективное силовое поле молекулы [5] в возбужденном электронном состоянии в зависимых естественных координатах.

Изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении

Наиболее важным параметром обратной вибронной задачи является изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении ΔS . От этого параметра, как показано в [6], зависят смещения нормальных координат d_i , приведенные смещения Δ_i и, следовательно, интенсивности вибронных полос, т.е. вид самого спектра. Геометрия молекулы в возбужденном электронном состоянии может быть оценена из вращательной структуры вибронных полос. Однако, число таких данных в настоящее время ограничено. Кроме этого, для расчета изменения геометрии нужно знать и геометрию молекулы в основном электронном состоянии. Но суть проблемы состоит в том, что интенсивности вибронных полос очень чувствительны к малейшим изменениям геометрии, и эти изменения могут лежать для длин связей в интервале сотых-тысячных долей ангстрема, а для углов - десятых долей градуса. Такую точность в оценке геометрии многоатомных молекул, лишь за некоторыми исключениями, не обеспечивает ни один из методов структурного анализа. Поэтому оценка изменения геометрии многоатомных молекул в возбужденных состояниях представляет собой самостоятельную задачу вибронной спектроскопии.

В рамках программного комплекса [6] эта задача может быть решена в три этапа. На первом этапе решается прямая вибронная задача - вычисляются d , Δ и интенсивности вибронных полос в спектре поглощения. Как показывает расчетная практика, вычисленный вибронный спектр согласуется с экспериментальным качественно. Однако, такого согласия достаточно, чтобы установить знаки смещений нормальных координат d_i .

На втором этапе в матрицу частотных интервалов NU3 из [6] вводятся частоты основных прогрессий, комбинационных тонов и соответствующие относительные экспериментальные интенсивности. Затем проводится вариация смещений нормальных координат d_i , которые являются исходными параметрами задачи в программе ABSORP, с целью получения согласия вычисленных и опытных относительных интенсивностей.

На третьем этапе согласие с экспериментом оценивается количественно по минимальному средне-квадратичному отклонению вычисленных интенсивностей от опытных в прогрессиях. Отдельный анализ прогрессий обусловлен тем, что основная структура вибронного спектра формируется за счет прогрессий нормальных колебаний, имеющих наибольшие смещения нормальных координат d_i . Для этих целей создана специальная программа VIBROPROG автоматического расчета смещений нормальных

координат по опытным интенсивностям полос в прогрессиях с последующим вычислением изменения геометрии молекулы ΔS при электронном возбуждении

$$\Delta S = L'd, \quad (1)$$

где L' - форма колебаний в возбужденном электронном состоянии.

Основные исходные данные программы такие же, как в программном комплексе [6]. Дополнительно используются две матрицы: L' - матрица форм колебаний в возбужденном состоянии и матрица IEXPAВ - опытных интегральных интенсивностей линий в прогрессиях спектра поглощения. В верхней строке этой матрицы указываются номера колебаний из списка частот колебаний молекулы ω_{02} или ω_{01} для которых ниже в матрице указываются интенсивности линий в прогрессиях. Номер колебания несет в себе еще и информацию о знаке смещения нормальной координаты для данного колебания, который устанавливается по результатам решения прямой вибронной задачи. Если в исходном расчете смещение d_i оказалось отрицательным, то в матрице IEXPAВ номер колебания должен быть отрицательным. Матрица L' вычисляется при масштабировании квантово-механического силового поля в возбужденном состоянии.

Автоматизированный расчет смещений нормальных координат основан на следующем алгоритме. Сначала по опытной интенсивности основного тона ω вычисляется в приближении одномерного осциллятора начальное смещение d_0 , затем создается с определенным шагом диапазон значений $d_1, d_2 \dots$ больших и меньших d_0 . Для всех значений d из диапазона проводится расчет интенсивностей линий в прогрессиях данного колебания, но уже с учетом эффекта Душинского. Лучшим выбирается то значение d_i , которое дает минимальное среднеквадратичное отклонение (σ) вычисленных интенсивностей от опытных в прогрессии. Эти значения d_i выводятся на печать в матрице $d0I$ для исследуемых колебаний, а вычисленные интенсивности линий в прогрессиях при оптимальных d_i печатаются в матрице результатов RES, где сравниваются с опытными интенсивностями. Ниже представлен с целью иллюстрации фрагмент модельного расчета с числом колебаний, равным 6. Четыре колебания имеют нулевые смещения (1, 3, 4, 5), а для двух колебаний (2, 6) они заметно отличны от нуля. Поэтому колебания 2, 6 имеют достаточно длинные прогрессии. Заканчивается работа программы VIBROPROG расчетом матрицы ΔS , которая содержит разность длин связей, валентных и двугранных углов для двух электронных состояний - основного и возбужденного.

Исходные данные

ω_{02} - частоты нормальных колебаний в основном электронном состоянии (в ед. см^{-1}),

ω_{01} - частоты нормальных колебаний в возбужденном электронном состоянии (в ед. см^{-1}),

Z - матрица Душинского,

S_{00} - интегральная интенсивность 0-0 перехода (1 или в произвольных единицах, например, в пикселях),

ν_{00} - частота 0-0 перехода (в ед. см^{-1}),

L' - матрица форм колебаний в возбужденном состоянии,

IEXPAВ - опытные интегральные интенсивности линий в прогрессиях спектра поглощения (в тех же единицах, что и S_{00})

Управляющие параметры

ND = 1 или 0 - расчет с учетом или без учета эффекта Душинского,

PAВ = 1 или 0 - частоты выводятся в шкале колебательного сдвига $\Delta\omega$ или в шкале вибронных частот $\nu_{00} + \Delta\omega$ (в ед. см^{-1}).

$$I_{EXPAB} = \begin{pmatrix} 2 & -6 \\ 0,6 & 1,622 \\ 0,193 & 1,370 \\ 0,024 & 0,710 \\ 0,006 & 0,250 \\ 0 & 0,05 \\ 0 & 0,01 \end{pmatrix} N(\pm)$$

Результаты расчета

σ - среднеквадратичные отклонения опытных и вычисленных интенсивностей в прогрессиях колебаний 2 и 6.

$$\sigma = (0,014; 0,064)$$

$d01$ - вычисленные смещения нормальных координат (в ед. А(а.е.м.)^{1/2}) для колебаний 2 и 6

$$d01 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0,273 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -0,399 \end{pmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \end{matrix}$$

RES - частоты, опытные и вычисленные интенсивности линий в прогрессиях колебаний 2 и 6

RES=

2	0	0	6	0	0
1012	1.214	1.190	613	1.622	1.769
2024	0.705	0.680	1226	1.370	1.398
3036	0.026	0.248	1839	0.710	0.644
4048	0.068	0.065	2452	0.250	0.189
5060	0.014	0.013	3065	0.050	0.036
6072	0	0.002	3678	0.010	0.004
$\Delta\Omega$ (см ⁻¹)	I_1^{on}	$I_1^{6ыч}$	$\Delta\Omega$ (см ⁻¹)	I_4^{on}	$I_4^{6ыч}$

Вычисление изменения геометрии при электронном возбуждении

$$\Delta S = Ld01$$

Построение вычисленного вибронного спектра (прогрессий) с помощью программы моделирования и визуализации контуров спектральных линий IXCONTOUR.

Оценка эффекта Душинского

Одним из факторов, приводящих к нарушению зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции, является эффект Душинского.

Влияние эффекта Душинского на интенсивности вибронных полос осуществляется через посредство двух групп матриц А, С, В1 и Е, Д1 [7]. Первая группа связана с произведением матриц $\beta\alpha^{-1}$ и $\alpha^{-1}\beta$, которые практически мало зависят от матрицы

Душинского, так как представляют собой фактически произведения прямой матрицы на обратную.

Вторая группа матриц непосредственно зависит от матрицы α^{-1} и, следовательно, от матрицы Душинского ζ . К числу линий, зависящих от матрицы $E = \alpha^{-1}$, относятся «горячие» полосы в секвенции 1-1 в спектрах поглощения, а также любые линии в спектрах флуоресценции и SVL- флуоресценции, так как интенсивности этих полос определяются элементами матрицы D , зависящими от $D1$ и, следовательно, от α^{-1} . «Холодные» полосы в спектре поглощения слабо зависят от эффекта Душинского.

Чтобы по экспериментальным интенсивностям вибронных полос в спектре поглощения оценить эффект Душинского, следует прежде всего обратиться к секвенциям и кроссеквенциям 1-1, интенсивность которых зависит от ИФК вида

$$\frac{\langle 1(i) | 1(j) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} = E_{ji} + B_i D_j \quad (2)$$

Для антисимметричных колебаний $B_i = D_j = 0$. Это позволяет найти отношение элементов матрицы Душинского по интенсивностям «горячих» полос в секвенции I_{jj}^{on} и кроссеквенции I_{ji}^{on} антисимметричных колебаний, принадлежащих к одному представлению

$$\frac{\zeta_{ij}}{\zeta_{jj}} = \left(\frac{\omega'_i + \omega''_i}{\omega'_j + \omega''_j} \right) \left(\frac{\omega'_j (v_{00} + \omega'_j - \omega''_j)}{\omega'_i (v_{00} + \omega'_i - \omega''_i)} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{I_{ji}^{on}}{I_{jj}^{on}} \right)^{\frac{1}{2}} = c \quad (3)$$

Чтобы интенсивность кроссеквенции была заметной, элемент матрицы Душинского ζ_{ij} , как видно из (3), должен быть достаточно большим. Это позволяет перейти к двумерной задаче, в которой с учетом ортогональности матрицы Душинского имеем

$$\zeta_{ij}^2 + \zeta_{jj}^2 = 1 \quad (4)$$

Соотношение (4) позволяет найти отдельно элементы матрицы Душинского по интенсивностям вибронных полос

$$\zeta_{ij} = \frac{c}{\sqrt{1+c^2}}, \quad \zeta_{jj} = \frac{1}{\sqrt{1+c^2}}, \quad (5)$$

где c определено в (3).

Знак элементов ζ_{ij} и ζ_{jj} устанавливается при решении прямой вибронной задачи в нулевом приближении.

В случае полносимметричных колебаний элементы матриц B_i и D_i в приближении одномерного осциллятора имеют противоположные знаки, а матрица E_{ji} становится диагональной

$$B_i = \sqrt{2} \frac{\omega''_i}{\omega'_i + \omega''_i} \Delta'_i, \quad D_i = -B_i \sqrt{\frac{\omega'_i}{\omega''_i}}, \quad E_{ii} = \frac{2\sqrt{\omega'_i \omega''_i}}{\omega'_i + \omega''_i} \quad (6)$$

Подставляя (6) в (2), имеем

$$\frac{\langle 1(i) | 1(i) \rangle}{\langle (0') | (0'') \rangle} = E_{ii} - \sqrt{\frac{\omega'_i}{\omega''_i}} B_i^2 \quad (7)$$

Из (7) видно, что с ростом B_i (интенсивности полносимметричного колебания), ИФК (7) и, следовательно, интенсивность соответствующей секвенции уменьшается. Секвенция исчезает полностью, когда

$$B_i^2 = \frac{2\omega''_i}{\omega'_i + \omega''_i} \quad (8)$$

В приближении близких частот $\omega'_i = \omega''_i$ соответствующее приведенное смещение в этом случае равно

$$\Delta'_i = \sqrt{2} \quad (9)$$

Мы видим, что отсутствие секвенции 1-1 для полносимметричного колебания в спектре служит признаком большой величины приведенного смещения $\sim \sqrt{2}$ для этого колебания. Указанный вывод оказывается очень полезным при анализе спектров SVL-флуоресценции с уровня основного тона фундаментального полносимметричного колебания.

Оценку элементов матрицы Душинского для полносимметричных колебаний можно также выполнять, используя (2) для частного случая, когда B_i мало настолько, что можно пренебречь вкладом произведения $B_i D_j$ по сравнению с E_{ji} в (2). Это отвечает реальной ситуации, когда одно из полносимметричных колебаний на частоте ω'_i имеет очень маленькое смещение нормальной координаты, а кроссеквенция этого колебания $1(i) \leftarrow 1(j)$ проявляется в спектре за счет эффекта Душинского. В этом случае по интенсивности кроссеквенции I_{ji}^{on} можно оценить эффект Душинского, используя соотношение для относительной интенсивности в спектре поглощения

$$I_{ji}^{on} = \frac{\nu_{00} + \omega'_i - \omega''_j}{\nu_{00}} E_{ji}^2 \quad (10)$$

Из (10) находим

$$E_{ji} = \sqrt{\frac{\nu_{00} I_{ji}^{on}}{\nu_{00} + \omega'_i - \omega''_j}} = K \quad (11)$$

Если в рамках двумерной модели найти E_{ji} , как элемент обратной матрицы α^{-1} , и воспользоваться при этом (4), то в результате получается квадратное уравнение для недиагонального элемента матрицы Душинского ζ_{ij}

$$\zeta_{ij}^2 + \frac{d}{K(ab - cd)} \zeta_{ij} - \frac{ab}{ab - cd} = 0 \quad (12)$$

Здесь K задается через опытную интенсивность I_{ji}^{on} в (11), величины a, b, c, d вычисляются по формулам

$$a = \frac{\delta_{ii} + \delta_{ii}^{-1}}{2}, \quad b = \frac{\delta_{jj} + \delta_{jj}^{-1}}{2}, \quad c = \frac{\delta_{ij} + \delta_{ij}^{-1}}{2}, \quad d = \frac{\delta_{ji} + \delta_{ji}^{-1}}{2}, \quad (13)$$

где

$$\delta_{ij} = \sqrt{\frac{\omega'_i}{\omega''_j}} \quad (14)$$

Если эффектом Душинского связаны два полносимметричных фундаментальных колебания, имеющие заметные смещения нормальных координат, то можно оценить ζ_{ij} по опытным интенсивностям «горячих» полос, если воспользоваться дополнительно данными их спектров резонансной флуоресценции по оценке параметров D_j (методика оценки этих параметров описана ниже). В этом случае по интенсивностям сильных полос на частотах $\nu_{00} + \omega'_i$ и $\nu_{00} - \omega''_j$ в спектрах поглощения и флуоресценции соответственно оцениваются параметры B_i и D_j и вводятся в(2). Тогда интенсивность кроссеквенции в спектре поглощения будет равна

$$I_{ji}^{on} = \frac{\nu_{00} + \omega'_i - \omega''_j}{\nu_{00}} (E_{ji} + B_i D_j)^2 \quad (15)$$

Находим из (15)

$$E_{ji} = \sqrt{\frac{\nu_{00} I_{ji}^{on}}{\nu_{00} + \omega'_i - \omega''_j}} - B_i D_j = K_1 \quad (16)$$

Мы получили уравнение, аналогичное (11), из которого было выведено уравнение (12) для расчета элементов матрицы Душинского. Поэтому уравнение (12) можно использовать и в рассматриваемом нами случае двух сильных линий, если в (12) заменить K на $K1$ из (16). Знак ζ_{ij} устанавливается при решении прямой вибронной задачи, поэтому выбор нужного решения (12) не представляет затруднений.

Оценка производной по нормальной координате от момента перехода

Следующим параметром, который можно оценить по интенсивностям вибронных полос, является производная по нормальной координате от компонент переходного дипольного момента M'_s . Для оценки этих производных сначала вычисляются производные $B'_s{}^\sigma$ [2]

$$B'_s{}^\sigma = \sqrt{\frac{\nu_{00}}{\nu} I_{ногл}^{on}(\nu_{as})} \quad (s = 1, 2, \dots, k) \quad (17)$$

через относительные интенсивности полос поглощения $I_{ногл}^{on}(\nu_{as})$. Знаки производных $B'_s{}^\sigma$ устанавливаются при решении прямой вибронной задачи в нулевом приближении. Эти производные с учетом знаков, как показано в [8], приводят к неоднородной системе линейных уравнений относительно производных $G'_s{}^\sigma$

$$\begin{aligned} G'_1{}^\sigma (1 + 2A_{11}) + 2G'_2{}^\sigma A_{12} + \dots + 2G'_k{}^\sigma A_{1k} &= B'_1{}^\sigma \\ 2G'_1{}^\sigma A_{21} + G'_2{}^\sigma (1 + 2A_{22}) + \dots + 2G'_k{}^\sigma A_{2k} &= B'_2{}^\sigma \\ \dots & \\ 2G'_k{}^\sigma A_{k1} + 2G'_2{}^\sigma A_{k2} + \dots + G'_k{}^\sigma (1 + 2A_{kk}) &= B'_k{}^\sigma \end{aligned} \quad (18)$$

По результатам решения системы (18) сначала определяются параметры $G1_s^\sigma$ [8], а затем находятся искомые производные

$$M_s^{\prime\sigma} = \sqrt{\frac{2\omega'_s}{\hbar}} M_{if}^r(0) G1_s^\sigma \quad (s = 1, 2, \dots, k) \quad (19)$$

При слабом эффекте Душинского можно применять приближение одномерного осциллятора. В этом приближении $A_{ij} = 0 (i \neq j)$ и в левой части (18) остаются только диагональные члены, которые приводят к решению

$$G1_s^\sigma (1 + 2A_{ss}) = B_s^{\prime\sigma} \quad (20)$$

Подставляя (17) в (20), а полученный результат в (19), получаем для производной от момента перехода

$$M_s^{\prime\sigma} = \sqrt{\frac{2\omega'_s}{\hbar}} \frac{M_{if}^r(0)}{1 + 2A_{ss}} \left(\frac{v_{00}}{v} I_{nozл}^{on}(v_{as}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

Изложенные выше методики решения обратной вибронной задачи в основном касались спектров поглощения. Не менее информативными являются и спектры резонансной флуоресценции (см. [6]).

Выводы

Разработаны алгоритмы решения обратной вибронной задачи, которые позволяют оценивать частоты нормальных колебаний и потенциальные функции в возбужденных электронных состояниях, изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении, производные от момента перехода по нормальным координатам, характеризующие эффекты электронно-колебательного взаимодействия, и элементы матрицы Душинского, оценивающие «перепутывание» нормальных координат при электронном возбуждении, по экспериментально наблюдаемым вибронным спектрам. Алгоритмы реализованы в виде специальных программ. Описаны исходные данные программ, представлена блок-схема программного комплекса и приведен численный пример.

Список литературы

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997. -476с.
2. Березин М.К., Тен Г.Н., Березин К.В., Березин В.И. Программа для расчета электронно-колебательных спектров поглощения и флуоресценции с учетом зависимости интенсивностей от температуры (статья в данном сборнике).
3. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. P.1412.
4. Березин К.В., Нечаев В.В. //Журн. прикл. спектр., 70. 2003, с.182.
5. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Е.В. //Оптика. и спектр. 2003.Т. 94. №3, с.398.
6. Березин М.К., Тен Г.Н., Березин К.В., Березин В.И. Решение обратной электронно-колебательной задачи по спектрам SVL-флуоресценции (статья в данном сборнике).
7. Березин В.И., Богачев Н.В., Абахаева З.М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Саратов. Изд. СГУ. 1989. -92с.
8. Березин В.И., Березин К.В., Березин М.К. Компьютерное моделирование электронно-колебательных спектров многоатомных молекул (статья в данном сборнике).

Компьютерное моделирование электронно-колебательных спектров многоатомных молекул

В.И.Березин, К.В. Березин, М.К. Березин

Введение

Интенсивность квантовых переходов определяется через вероятность процессов поглощения и излучения. Сами вероятности могут быть оценены как в рамках полуклассической, так и в рамках квантовой теории излучения. В данной работе обсуждается проблема, связанная с расчетом распределений интенсивностей в электронно-колебательных спектрах молекулярных соединений в рамках квантовой электродинамики с целью их компьютерного моделирования. Обсуждаются расчетные формулы для интенсивностей вибронных полос в спектрах поглощения и флуоресценции в франк-кондоновском и герцберг-теллеровском приближениях, а также особенности учета в вибронных спектрах электронно- колебательного взаимодействия и эффекта Душинского.

Вероятности переходов и интенсивности полос

В рамках квантовой электродинамики вероятности, отнесенные к единице времени, для процессов поглощения и излучения (спонтанного) имеют вид [1-3]

$$P_{if} = \frac{8\pi^3}{h^2} \sum_{\alpha=1}^2 \int_{\Omega} \left| \vec{e}_{\vec{k}_\alpha} \vec{M}_{if} \right|^2 u^\alpha(\nu_{fi}, \Omega) d\Omega, \quad (1)$$

$$P_{fi} = \frac{8\pi^3 \nu^3}{hc^3} \sum_{\alpha=1}^2 \int_{\Omega} \left| \vec{e}_{\vec{k}_\alpha} \vec{M}_{if} \right|^2 d\Omega, \quad (2)$$

где $u^\alpha(\nu_{fi}, \Omega)$ -спектральная плотность падающего излучения с поляризацией α на частоте перехода ν_{fi} в единичном телесном угле Ω , $\vec{e}_{\vec{k}_\alpha}$ - вектор поляризации, соответствующий волновому вектору \vec{k} , суммирование ведется по двум поляризациям падающего излучения, а M_{if} -матричный элемент переходного дипольного момента квантовой системы

$$\vec{M}_{if} = \int \varphi_f^* \vec{M} \varphi_i dV. \quad (3)$$

Умножая вероятности на энергию фотона $h \nu_{fi}$ можно получить мощности поглощения и излучения, отнесенные к единичному телесному углу при заданной поляризации α

$$W_{\text{полгл}}^\alpha(\Omega) = b_{if}^\alpha(\Omega) u^\alpha(\nu_{fi}, \Omega) h \nu_{fi} \quad (4)$$

$$W_{\text{изл}}^\alpha(\Omega) = a_{if}^\alpha(\Omega) h \nu_{fi}, \quad (5)$$

где $b_{if}^\alpha(\Omega)$ и $a_{if}^\alpha(\Omega)$ – дифференциальные коэффициенты Эйнштейна для поглощения и спонтанного излучения

$$b_{if}^{\alpha}(\Omega) = \frac{8\pi^3}{h^2} \left| \left(\vec{e}_{\vec{k}_{\alpha}} \vec{M}_{if} \right) \right|^2, \quad (6)$$

$$a_{if}^{\alpha}(\Omega) = \frac{8\pi^3 \nu_{fi}^3}{hc^3} \left| \left(\vec{e}_{\vec{k}_{\alpha}} \vec{M}_{if} \right) \right|^2 \quad (7)$$

Заметим, что только в рамках квантовой электродинамики дается обоснование спонтанного излучения.

Коэффициенты (6) и (7) зависят от угла между векторами поляризации $\vec{e}_{\vec{k}_{\alpha}}$ и \vec{M}_{if} . Чтобы перейти к интегральным коэффициентам Эйнштейна, их необходимо усреднить по ориентациям \vec{M}_{if} в пространстве, что дает

$$B_{if} = B_{fi} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left| \vec{M}_{if} \right|^2, \quad (8)$$

$$A_{fi} = \frac{64\pi^4 \nu_{fi}^3}{3hc^3} \left| \vec{M}_{if} \right|^2 = \frac{8\pi h \nu_{fi}^3}{c^3} B_{if} \quad (9)$$

В отличие от усреднения коэффициента (6) в поглощении, которое дает нам средний коэффициент, рассчитанный на одну молекулу B_{if} , усреднение вероятности спонтанного излучения выполняется не только по ориентациям молекул, но и одновременно проводится суммирование по всем направлениям испускания радиации, поэтому A_{if} определяет полную мощность испускания, рассчитанную на одну молекулу.

Если определение мощности является однозначным, то для интенсивности спектральных линий могут использоваться различные определения. В электронной спектроскопии вводятся компоненты M^{σ} для вектора дипольного момента [4]

$$M^{\sigma} = \sum_j e r_j^{\sigma}, (\sigma = x, y, z),$$

где \vec{r}_i - радиус вектора i -ого электрона от начала системы координат, жестко связанной с молекулой, а e – заряд электрона. Исключая заряд, вводят вектор \vec{R} как

$$\vec{R} = \int \varphi_f^* \sum_j \vec{r}_j \varphi_i dV, \quad (10)$$

где φ_i - орбитальная волновая функция основного состояния, и φ_f - волновая функция возбужденного состояния, и интегрирование проводится по элементам объема всех электронов в молекуле. Поскольку вектор \vec{R} в декартовой системе координат имеет координаты R^x, R^y, R^z , то

$$R^x = \int \varphi_f^* \sum_i x_i \varphi_i dv. \quad (11)$$

Компоненты радиус-вектора \vec{r}_i - x, y, z обычно измеряют в ангстремах, поэтому \vec{R} , как правило выражают в этих же единицах. При расчетах сначала находят компоненты R^x, R^y, R^z , а затем

$$|\vec{R}|^2 = \sum_{\sigma=xyz} (R^\sigma)^2. \quad (12)$$

Вводится сила диполя для электронного перехода

$$D = G' \vec{R}^2, \quad (13)$$

где G' представляет собой орбитальное вырождение верхнего состояния, которое равно количеству независимых волновых функций (обычно не более трех), соответствующих этому состоянию. Сила диполя может служить мерой интенсивности спектральной линии. Она не зависит от степени вырождения нижнего состояния, участвующего в поглощении.

Вектор \vec{R} выражается через электронные волновые функции, соответствующие фиксированному ряду межъядерных расстояний; в качестве которых обычно используют равновесные расстояния в нормальном состоянии.

Экспериментальные интенсивности в электронных спектрах поглощения оцениваются с помощью силы осциллятора

$$f = \left(\frac{mc^2}{\pi e^2 N} \right) \int \alpha_\nu dv, \quad (14)$$

где α_ν - коэффициент поглощения, N - число Лошмидта, ν - волновое число. Интеграл, входящий в (14)

$$s = \int \alpha_\nu dv \quad (15)$$

представляет собой площадь контура полосы поглощения.

Теоретическое значение силы осциллятора f находится как [4]

$$f = \left(\frac{8\pi^2 mc}{3h} \right) \nu D, \quad (16)$$

где ν - волновое число, а D определяется (13).

Полученные выше выражения для электронного перехода можно обобщить на случай электронно-колебательного (вибронного) перехода, если заменить момент электронного перехода \vec{M}_{if} (3) на момент электронно-колебательного перехода $M\vec{P}$

$$M\vec{P} = \langle f(u'_\sigma) | \vec{M} | i(\nu''_\lambda) \rangle \quad (17)$$

где $i(\nu'')$ и $f(u')$ –электронно-колебательные волновые функции основного и возбужденного электронного состояний.

Поглощательную способность вещества принято оценивать отношением мощности поглощения к плотности падающей радиации. Поэтому интегральный коэффициент поглощения (площадь контура вибронной полосы поглощения) определяется через это отношение [2]

$$S_{\text{погл}} = \int \alpha_\nu dv = \frac{n}{c} \frac{W_{(u'),(\nu'')}}{u(\nu)} \quad (18)$$

Здесь α_ν -коэффициент поглощения, $W_{(u'),(\nu'')}^{\text{погл}}$ -мощность поглощения, соответствующая вибронному переходу $i(\nu'') \rightarrow f(u')$

$$W_{(u'),(\nu'')}^{\text{погл}} = B_{(u'),(\nu'')} u(\nu) h\nu N, \quad (19)$$

$u(\nu)$ - спектральная плотность падающего излучения на частоте вибронного перехода ν , $n=n(\nu)$ - показатель преломления среды.

Интегральный коэффициент Эйнштейна для вибронного перехода в поглощении, входящий в (19), теперь оценивается согласно (8) как

$$B_{(u'),(v'')} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |MP|^2. \quad (20)$$

Подставляя (20) в (19), а полученное выражение в (18), получаем

$$S_{\text{ногл}}(v) = \int \alpha_v dv = \frac{8\pi^3 n v}{3h} |MP|^2. \quad (21)$$

Здесь левая часть равенства (21) представляет собой площадь контура вибронной полосы поглощения, а правая часть дает нам формулу для расчета интенсивностей вибронных полос поглощения

$$I_{\text{ногл}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{8\pi^3 n v N}{3hc} \left| \langle f(u'_\sigma) | \vec{M} | i(v''_\lambda) \rangle \right|^2 \quad (22)$$

где $n=n(v)$ - показатель преломления среды на частоте вибронного перехода

$$v = v_{(u'),(v'')} \quad (23)$$

Удобство формулы (22) состоит в том, что она позволяет вычислять величину (интегральный коэффициент поглощения), которую можно оценить экспериментально путем измерения площади контура вибронной полосы поглощения.

По аналогии с (18) вводится представление о площади контура полосы спонтанного излучения (флуоресценции)

$$S_{\text{изл}} = W_{(u'),(v'')}^{\text{изл}} \quad (24)$$

Здесь $W_{(u'),(v'')}^{\text{изл}}$ - мощность излучения, соответствующая вибронному переходу $f(u') \rightarrow i(v'')$

$$W_{(u'),(v'')}^{\text{изл}} = A_{fi} h v N \quad (25)$$

а A_{fi} согласно [2] равно

$$A_{fi} = \frac{8\pi h v^3}{(c/n)^3} B_{fi}. \quad (26)$$

Подставляя A_{fi} из (26) с заменой B_{fi} на (20) получаем [2,5]

$$S_{\text{изл}} = \frac{64\pi^4 n^3 v^4 N}{3c^3} |MP|^2, \quad (27)$$

где $n=n(v)$ - показатель преломления среды на частоте вибронного перехода с излучением

$$v = v_{(u'),(v'')} \quad (28)$$

Правая часть (27) дает нам формулу для расчета интенсивностей вибронных полос в спектре флуоресценции

$$I_{\text{изл}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{64\pi^4 n^3 v^4 N}{3c^3} \left| \langle f(u'_\sigma) | \vec{M} | i(v''_\lambda) \rangle \right|^2. \quad (29)$$

В полученных формулах (22) и (29,) N - число молекул в единице объема.

Формула (29) оценивает суммарное спонтанное излучение (флуоресценцию) в полном телесном угле 4π . В случае хаотически ориентированных молекул флуоресценция является изотропной и неполяризованной [2].

Момент перехода

Матричный элемент переходного дипольного момента (момент перехода), квадрат которого определяет интенсивность вибронного перехода в (22), (29) имеет вид [6]

$$\langle f(u') | M | i(v'') \rangle = \iint \Psi_{f(u')}^*(x, Q') \vec{M}(x, Q) \Psi_{i(v'')} (x, Q'') dx dQ'' . \quad (30)$$

Дипольный момент $\vec{M}(x, Q)$ аддитивен к вкладам электронных и ядерных зарядов

$$\vec{M}(x, Q) = \vec{M}(x) + \vec{M}(Q) .$$

Легко показать, что вклад $\vec{M}(Q)$ в матричный элемент (30) является нулевым из-за ортогональности электронных волновых функций. Поэтому в (30) следует учитывать только электронный вклад в дипольный момент

$$\begin{aligned} \langle f(u') | M | i(v'') \rangle &= \int \varphi_{(u')} (Q') \left(\int \Psi_f^* (x, Q') \vec{M}(x) \Psi_i (x, Q'') dx \right) \varphi_{(v'')} (Q'') dQ'' \\ &= \int \varphi_{(u')} \vec{M}_{if} \varphi_{(v'')} dQ'' = \langle (u') | \vec{M}_{if} | (v'') \rangle . \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь введен электронный момент перехода

$$\vec{M}_{if} = \int \Psi_f (x, Q') \vec{M}(x) \Psi_i (x, Q'') dx , \quad (32)$$

который обычно разлагают в ряд по нормальным координатам. При учете первых двух членов разложения имеем

$$\vec{M}_{if} = \vec{M}_{if}(0) + \sum_s \vec{M}_s'' Q_s'' = \vec{M}_{if}(0) + \sum_s \vec{M}_s' Q_s' , \quad (33)$$

где

$$M_s'' = \left(\frac{\partial \vec{M}_{if}}{\partial Q_s''} \right)_0 , \quad \vec{M}_s' = \left(\frac{\partial \vec{M}_{if}}{\partial Q_s'} \right)_0 , \quad (34)$$

а индекс 0 означает, что производные вычисляются в точке, соответствующей равновесной геометрической конфигурации молекулы.

Так как нормальные координаты в двух электронных состояниях связаны между собой матрицей Душинского J [7]

$$Q' = J Q'' + d$$

и в случае антисимметричных колебаний оно заметно упрощается (d=0), то производные в (34) оказываются связанными между собой соотношением

$$\vec{M}_s' = \sum_t \frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_t''} \frac{\partial Q_t''}{\partial Q_s'} = \sum_t \vec{M}_t'' \frac{\partial Q_t''}{\partial Q_s'} = \sum_t \vec{M}_t'' (J^{-1})_{ts} \quad (35)$$

Если ввести столбцовые матрицы производных M' и M'' , то соотношение (35) запишется в матричном виде

$$\vec{M}'^T = \vec{M}''^T J^{-1} , \quad (36)$$

где T означает транспонирование.

Так как при расчете интегралов Франка-Кондона (ИФК) используются матрицы α и β [8,9], то представим (36) с применением этих матриц. Для этого найдем их разность

$$(\alpha - \beta)_{ij} = \sqrt{\frac{\omega_i'}{\omega_j''}} J_{ij} ,$$

которая в матричном виде записывается как

$$(\alpha - \beta) = \text{diag}(\sqrt{\omega'}) J \text{diag} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega''}} \right) . \quad (37)$$

Здесь diag означает диагональную матрицу.

Находя J^{-1} из (37) и подставляя в (36), получаем

$$\vec{S}''^T = \vec{S}'^T (\alpha - \beta), \quad (38)$$

где

$$\vec{S}'_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega'_i}} \vec{M}'_i, \vec{S}''_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega''_i}} \vec{M}''_i \quad (39)$$

В (39) в целях удобства дальнейшего применения элементы столбцовых матриц умножаем на $\sqrt{\frac{\hbar}{2}}$. В явном виде соотношение (38) записывается как

$$(\vec{S}''_1, \vec{S}''_2, \dots, \vec{S}''_n) = (\vec{S}'_1, \vec{S}'_2, \dots, \vec{S}'_n) (\alpha - \beta) \quad (40)$$

или

$$\vec{S}''_s = \sum_{q=1}^n \vec{S}'_q (\alpha - \beta)_{sq},$$

где n- число нормальных колебаний.

Если умножить справа (40) на $\alpha^{-1} = E$, и учесть, что

$$(\alpha - \beta) \alpha^{-1} = 1 - \beta \alpha^{-1} = 1 + 2A,$$

то получаем для производных полезное соотношение

$$(\vec{S}''_1, \vec{S}''_2, \dots, \vec{S}''_n) E = (\vec{S}'_1, \vec{S}'_2, \dots, \vec{S}'_n) (1 + 2A). \quad (41)$$

Второе полезное соотношение для производных получается, если воспользоваться тождеством

$$(\alpha - \beta)^T = (\alpha + \beta)^{-1}.$$

Тогда имеем

$$(\vec{S}'_1, \vec{S}'_2, \dots, \vec{S}'_n) E^T = (\vec{S}''_1, \vec{S}''_2, \dots, \vec{S}''_n) (1 + 2C)^T. \quad (42)$$

В результате мы имеем четыре соотношения (36), (40)-(42) для связи производных от момента перехода по нормальным координатам двух электронных состояний для антисимметричных колебаний. Ценность этих формул состоит в том, что они позволяют связывать производные от любых физических величин (не только от переходного момента) по нормальным координатам двух электронных состояний с учетом эффекта Душинского. Подставляя (33) в (31), получаем для момента перехода

$$\begin{aligned} \vec{MP} &= \langle f(u'_i) | \vec{M} | i(v''_i) \rangle = \vec{M}_{if}(0) \langle (u'_\sigma) | (v''_\lambda) \rangle + \sum_i \vec{M}''_i \langle (u'_v) | Q''_i | (v''_\lambda) \rangle = \\ &= F\vec{K} + G\vec{T}. \end{aligned} \quad (43)$$

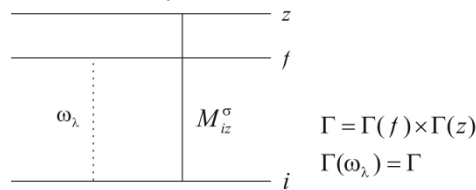
Здесь $\langle (u'_\sigma) | (v''_\lambda) \rangle$ - франк-кондоновский интеграл (ИФК), а $\langle (u'_v) | Q''_i | (v''_\lambda) \rangle$ герцберг-теллеровский интеграл (ГТИ).

Первый член в (43) отвечает приближению Франка-Кондона (FK), а второй - приближению Герцберга-Теллера (GT) [10,11].

“Заимствование” интенсивности из ближайших переходов

Эффект Герцберга-Теллера (ЭГТ) особенно ярко проявляется, когда чисто электронный переход запрещен ($M_{if}(0) = 0$). В этом случае вибронная структура электронного перехода $f \leftarrow i$ формируется только за счет ЭГТ. Кроме этого, благодаря ЭГТ могут проявляться в разрешенном электронном переходе антисимметричные колебания за счет «заимствования» интенсивности из близлежащих электронных переходов в состоянии Z [11].

На рис. ниже показано проявление электронно-колебательного взаимодействия в электронном переходе $f \leftarrow i$, когда происходит «заимствование» интенсивности из момента перехода с поляризацией σ M_{iz}^σ в третье электронное состояние z .



Если прямое произведение представлений для состояний f и z (или i и z)

$$\Gamma = F(f) \times \Gamma(z)$$

является полносимметричным, то ЭГТ дает дополнительный вклад в интенсивность полносимметричных колебаний ω_λ , если же оно соответствует антисимметричному представлению, то за счет ЭГТ в основном электронном переходе $f \leftarrow i$ начинают проявляться антисимметричные колебания ω_λ представления Γ .

В качестве примера рассмотрим проявление нормального колебания в вибронном спектре поглощения за счет ЭГТ, когда представление Γ содержит два колебания.

Расчет интеграла Герцберга-Теллера с учетом эффекта Душинского

Матричный элемент нормальной координаты Q_i'' , который определяет ГТИ в (43) можно оценить на основе рекуррентного соотношения для волновых функций гармонического осциллятора [12]

$$Q'' |v''\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega''}} \left(\sqrt{v''+1} |v''+1\rangle + \sqrt{v''} |v''-1\rangle \right). \quad (44)$$

Умножая слева на $\langle u' |$ и интегрируя по Q'' , получаем

$$\int \varphi_u(Q') Q'' \varphi_v(Q'') dQ'' = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega''}} \left(\sqrt{v''+1} \langle u' | v''+1 \rangle + \sqrt{v''} \langle u' | v''-1 \rangle \right) \quad (45)$$

Заметим, что в формулу (45) не входит масса осциллятора. Это связано с тем, что нами используются нормальные координаты Q , которые после нормировки приводят массы всех осцилляторов к единичной массе. Благодаря этому выполняется условие нормировки.

Возвращаясь к намеченной задаче, подставим (45) в ГТ (43) и с учетом двух колебаний получим

$$\begin{aligned} \overline{GT} &= \sum_{i=1}^2 \vec{M}_i'' \langle (u'_\sigma) | Q_i'' | (v''_\lambda) \rangle = \vec{S}_1'' \left(\sqrt{v''_1+1} \langle u'_1 | v''_1+1 \rangle + \sqrt{v''_1} \langle u'_1 | v''_1-1 \rangle \right) \langle u'_2 | v''_2 \rangle + \\ &\vec{S}_2'' \left(\sqrt{v''_2+1} \langle u'_2 | v''_2-1 \rangle + \sqrt{v''_2} \langle u'_2 | v''_2-1 \rangle \right) \langle u'_1 | v''_1 \rangle \end{aligned} \quad (46)$$

При выводе этой формулы мы ограничились пока приближением одномерного осциллятора, в котором ИФК факторизуются.

Вибронному переходу на частоте фундаментального колебания $\nu_{00} + \omega_1$ в спектре поглощения соответствуют квантовые числа $u'_1=1, v''_1=0, u'_2=0, v''_2=0$. Подставляя эти квантовые числа в \overline{GT} получаем

$$\overline{GT}(\nu_{00} + \omega_1) = \vec{S}_1'' \langle 1_1 | 1_1 \rangle \langle 0_2 | 0_2 \rangle + \vec{S}_2'' \langle 0_1 | 1_2 \rangle \langle 1_1 | 0_2 \rangle \quad (47)$$

Здесь нижние индексы нумеруют колебания.

Второй член суммы (47) возникает за счет состояния, $u'_2, v''_2=0$, которое соответствует нулевым колебаниям второго осциллятора. В результате приходим к выводу, что вклад в \overline{GT} на частоте первого колебания $\nu_{00} + \omega_1$, дает не только производная от момента перехода \vec{M}_1'' , соответствующая этому колебанию, но и производные от

моментов перехода \vec{M}_i'' остальных нормальных колебаний. Последние дают вклад за счет нулевых колебаний. Как будет показано ниже, вклад нулевых колебаний и, следовательно, вклад других производных \vec{M}_i'' регулируется эффектом Душинского.

Формула (47) легко обобщается на случай многомерного осциллятора, если произведение ИФК во втором члене (47) заменить на многомерный ИФК

$$\langle o' | \mathbf{1}_2 \rangle \langle \mathbf{1}_1 | o'' \rangle = \langle \mathbf{1}_1 | \mathbf{1}_2 \rangle \quad (48)$$

Указанный факт можно сформулировать в виде общего правила для аналитического вычисления ГТИ из (43) с учетом эффекта Душинского:

Проводится вычисление ГТИ в приближении одномерного осциллятора.

Полученный результат объединяется по правилу (48) в многомерный ИФК, который учитывает эффект Душинского.

Заменяя ИФК в (47) через относительные ИФК и переходя от приближения одномерного осциллятора к приближению многомерного осциллятора (48), с учетом всех нормальных колебаний получаем

$$\overline{GT}(v_{00} + \omega_s) = \langle o' | o'' \rangle \sum_t \vec{S}_t'' E_{ts} = \langle o' | o'' \rangle \vec{R}_s'' \quad (49)$$

где

$$\vec{R}_s'' = \sum_t \vec{S}_t'' E_{ts} \quad (50)$$

Если сложить франк-кондоновский вклад и \overline{GT} (49), то согласно (43) полный момент перехода, соответствующий вибронному переходу по частоте полносимметричного фундаментального колебания $v_{00} + \omega_s'$ в поглощение, представляется как

$$\overline{MP}(v_{00} + \omega_s') = \langle o' | o'' \rangle \left(\vec{M}_{if}(o) B_s + \vec{R}_s'' \right) \quad (51)$$

Формулы, аналогичные (51) для обертона и 0-0 перехода имеют вид

$$\overline{MP}(v_{00} + 2\omega_s') = \langle o' | o'' \rangle \left[\vec{M}_{if}(o) \times \frac{2A_{ss} + B_s^2}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_t \vec{S}_t'' (2A_{ss} D_t + 2E_{ts} B_s + D_t B_s^2) \right], \quad (52)$$

$$\overline{MP}(v_{00}) = \langle o' | o'' \rangle \left(\vec{M}_{if}(o) + \sum_t \vec{S}_t'' D_t \right) \quad (53)$$

Здесь используются элементы матриц A, B, E, D, которые вычисляются с учетом эффекта Душинского [9].

Члены, содержащие суммирование по t в (49), (52), (53) определяют вклад ЭГТ.

Этот вклад зависит от производных \vec{S}_t'' . Значение производных связано с симметрией колебаний, а тип производных определяется типом колебаний, активных по ЭГТ. Это означает, что суммирование по t проводится не по всем колебаниям молекулы, а только по колебаниям тех представлений, которые определяются представлением Г (44). В нашем случае (полносимметричных колебаний) указанные формулы можно использовать, если представление Г является полносимметричным.

В настоящее время в рамках квантовых моделей разработаны методы численных расчетов производных \vec{M}_i' (34) [13], что позволяет оценивать интенсивность вибронных полос с учетом ЭГТ. В общем случае, для нахождения производной от функции F в положении равновесия вычисляются значения функции для смещенной конфигурации $\pm\Delta$ относительно равновесного значения, а затем вычисляются производные по формуле [14]

$$F' = \frac{F(\Delta) - F(-\Delta)}{2\Delta} \quad (54)$$

Формулы (51)-(54) заметно упрощаются, когда речь идет об антисимметричных колебаниях, активных по ЭГТ. Смещения нормальных координат для антисимметричных

колебаний равны 0, поэтому в этих формулах следует положить все параметры В и D равными нулю. При этом условии для моментов перехода получаем

$$\overline{MP}(v_{00} + \omega'_{as}) = \langle o' | (o'') \rangle > \vec{R}'_s, \quad (55)$$

$$\overline{MP}(v_{00} + 2\omega'_{as}) = \langle o' | (o'') \rangle > \vec{M}'_{if}(o) \sqrt{2A_{ss}}, \quad (56)$$

$$\overline{MP}(v_{00}) = \langle o' | (o'') \rangle > \vec{M}'_{if}(o). \quad (57)$$

Если электронный переход запрещен $\vec{M}'_{if}(o) = 0$, то момент перехода для антисимметричного колебания на частоте $v_{00} + \omega_{as}$ определяется формулой (55), а остальные моменты равны нулю.

Если воспользоваться (41), то (55) можно записать через другие производные S'_t

$$\overline{MP}(v_{00} + \omega'_{as}) = \langle o' | (o'') \rangle > \sum_t \vec{S}'_t (1 + 2A)_{st} = \langle o' | (o'') \rangle > \vec{R}'_s, \quad (58)$$

где

$$\vec{R}'_s = \sum_t \vec{S}'_t (1 + 2A)_{st}. \quad (59)$$

Формула (59) важна в том плане, что численные методы расчета производных в рамках квантовых моделей позволяют вычислять \vec{S}'_t и, кроме того, эта формула учитывает эффект Душинского.

В приближении одномерного осциллятора матрицы А и Е становятся диагональными. Поэтому в этом приближении моменты перехода для антисимметричного колебания, так же как и для симметричного фундаментального колебания не зависят от остальных колебаний и согласно (49), (58) имеют вид (сумма по t содержит один член)

$$\overline{MP}(v_{00} + \omega_u) = \langle o' | (o'') \rangle > \vec{S}'_u (1 + 2A_{uu}), \quad (60)$$

$$\overline{MP}(v_{00} + \omega_u) = \langle o' | (o'') \rangle > \vec{S}'_u E_{uu}. \quad (61)$$

Здесь $\omega_u = (\omega_s, \omega_{as})$, а A_{uu} и E_{uu} определяются соотношениями

$$A_{uu} = \frac{\omega'_u - \omega''_u}{2(\omega'_u + \omega''_u)}, E_{uu} = \frac{2\sqrt{\omega'_u \omega''_u}}{\omega'_u + \omega''_u}. \quad (62)$$

Мы видим, что вклад производных \vec{S}'_t, \vec{S}''_t от остальных колебаний в момент перехода данного колебания определяется эффектом Душинского. Если эффект Душинского мал, то этими вкладами можно пренебречь и для расчета момента перехода можно использовать только одну производную \vec{S}'_u или \vec{S}''_u от переходного момента по нормальной координате данного колебания u.

Если частоты колебаний в основном ω''_u и возбужденном ω'_u электронных состояниях близки, то, как видно из (7.3.62) $A_{uu} = 0$, $E_{uu} = 0$ и оба множителя $(1 + 2A_{uu})$ и E_{uu} в (60) и (61) можно положить равными 1. Таким образом, в указанном приближении производные выравниваются

$$\vec{S}'_u = \vec{S}''_u. \quad (63)$$

Формулы, аналогичные (55), (56), для переходов в спектре флуоресценции или «горячих» переходов в поглощении с участием антисимметричных колебаний активных по ЭГТ имеют вид

$$\overline{MP}(v_{00} - \omega''_{as}) = \langle o' | (o'') \rangle > \vec{F}''_s, \quad (64)$$

где

$$\vec{F}''_s = \sum_t \vec{S}''_t (1 + 2c)_{st}, \quad (65)$$

$$\overline{MP}(v_{00} + \omega''_{as}) = \langle o' | (o'') \rangle > \vec{F}'_s, \quad (66)$$

где

$$\vec{F}_s' = \sum_t \vec{S}_t' E_{ts}, \quad (67)$$

$$\overline{MP}(v_{00} - 2\omega_{as}'') = \langle (o') | (o'') \rangle > \vec{M}_{if} \sqrt{2} C_{ss}. \quad (68)$$

При получении формул (67), (68) использовались соотношение для производных (42) и тот факт, что матрица С является симметричной.

Для выбронных переходов более сложной структуры вклад \overline{GT} в (43) может быть вычислен непосредственно через ИФК по общей формуле

$$\begin{aligned} \overline{GT} = \langle (o') | (o'') \rangle > \left\{ \sum_{s=1}^n \vec{S}_s'' \left[\sqrt{v_s'' + 1} \langle (u_s') | \prod_{\lambda=1}^n (v_s'' + \delta_{\lambda s}) \rangle + \sqrt{v_s''} \langle (u_s') | \prod_{\lambda=1}^n (v_s'' - \delta_{\lambda s}) \rangle \right] + \right. \\ \left. + \sum_{t=n+1}^N \vec{S}_t'' \langle (u_t') | \prod_{\lambda=1}^n v_\lambda'' 1_t \rangle \right\} \quad (69) \end{aligned}$$

где n- число осцилляторов, участвующих в переходе, а N- число колебаний в представлении, активном по ЭГТ.

Формула получена нами с учетом правила, сформулированного на основе (48). Символ 1_t означает, что квантовое число t-ого осциллятора становится равным 1 в многомерном ИФК.

Все интегралы, входящие в (69), вычисляются в приближении многомерного осциллятора, поэтому формула позволяет оценивать вклад ЭГТ с учетом эффекта Душинского.

Аналогичная формула с учетом производных по нормальным координатам возбужденного состояния \vec{S}' имеет вид

$$\overline{GT} = \langle (o') | (o'') \rangle > \left\{ \left(\sum_{s=1}^n \vec{S}_s' \left[\sqrt{u_s' + 1} \langle \prod_{\lambda=1}^n (u_s' + \delta_{\lambda s}) | (v_\lambda'') \rangle + \sqrt{u_s'} \langle \prod_{\lambda=1}^n (u_s' - \delta_{\lambda s}) | (v_\lambda'') \rangle \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{t=n+1}^N \vec{S}_t' \langle \prod_{\lambda=1}^n u_\lambda' 1_t | (v_\lambda'') \rangle \right) \right\} \quad (70)$$

Если при расчете по формулам (69), (70) встречается интеграл $\langle 0 | 0 \rangle$, то его следует заменить на 1, так как многомерный ИФК для 0-0 перехода $\langle (o') | (o'') \rangle$ уже вынесен за скобки.

Два подхода к учету электронно-колебательного взаимодействия

Существует подход [10,15], в котором учет электронно-колебательного взаимодействия основан на расчете производных по нормальным координатам не от момента перехода, а от энергии электронно-колебательного взаимодействия. Установим связь между двумя этими подходами.

При втором подходе используется теория возмущений, в которой в качестве малого взаимодействия рассматривается разность значений энергии взаимодействия электронов и ядер в мгновенной и равновесной конфигурации

$$V(x, X) = u(x, X) - u(x, X_0) \quad (71)$$

Поэтому в качестве исходного берется уравнение Шредингера для невозмущенной задачи

$$\left(\hat{T}_x + u(x) + u(x, X_0) \right) | m \rangle = \varepsilon_m | m \rangle. \quad (72)$$

В этом уравнении $| m \rangle = \varphi_m(x, X_0)$ и ε_m соответствуют равновесной ядерной конфигурации основного электронного состояния и такое уравнение может быть решено в рамках квантовой модели. Что касается возмущения, то его вид упрощается, если энергию взаимодействия $U(x, X)$ разложить в ряд по нормальным координатам.

Так как в вибронном переходе участвуют два актуальных состояния- основное и возбужденное, то, в целях удобства сравнения двух подходов, проведем разложение по нормальным координатам основного электронного состояния Q''

$$u(x, X) = u(x, X_0) + \sum_s \left(\frac{\partial u(x, X)}{\partial Q_s''} \right)_0 Q_s'' + \dots \quad (73)$$

Тогда (71), при учете только линейной части по Q_s'' и условия $V(x, X_0)=0$, принимает вид

$$V(x, X) = \sum_s A_s'' Q_s'', \quad (74)$$

где

$$A_s'' = \left(\frac{\partial u(x, X)}{\partial Q_s''} \right)_0 \quad (75)$$

является оператором электронно-колебательного взаимодействия, зависящим от электронных координат x и действующим в электронной подсистеме.

В [15] при введении оператора электронно-колебательного взаимодействия используется разложение по нормальным координатам возбужденного электронного состояния Q' . Связь различных производных можно установить по соотношению

$$\sum_s A_s'' Q_s'' = \sum_s A_s' Q_s'. \quad (76)$$

Соотношение (76) аналогично соотношению (33) для производных от момента перехода

\bar{M} . Если (76) умножить на $\sqrt{\frac{\hbar}{2}}$ и ввести по аналогии с (39) операторы

$$V_t' = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t}} A_t', V_t'' = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t}} A_t'', \quad (77)$$

то для этих операторов будут выполняться установленные нами соотношения взаимосвязи производных (38), (41), (42) с учетом эффекта Душинского. Для этого в этих соотношениях нужно сделать замену $\bar{S} \rightarrow V$.

Учет оператора $A_s''(x)$ в первом порядке теории возмущений приводит к волновой функции

$$\Psi_m(x, Q'') = |m\rangle + \sum_{t \neq ms} \left[\frac{\langle t | A_s'' | m \rangle}{E_m - E_t} |t\rangle Q_s'' \right]. \quad (78)$$

Приближение, в котором используется функция (78) называется адиабатическим линейно-гармоническим [15]. Это приближение является эффективным, так как позволяет, по крайней мере, качественно описать большинство эффектов, связанных с взаимодействием электронного и колебательного движений в молекуле.

Подставляя (78) в (31) и пренебрегая членом, содержащим произведение сумм, получаем

$$\begin{aligned} \langle f(u') | \bar{M} | i(v'') \rangle = & \langle \bar{M}_{if}(o) \rangle \langle (u'_o) | (v''_\lambda) \rangle + \\ & \sum_\lambda \left(\sum_{s \neq f} \frac{\langle f | A_\lambda'' | s \rangle \langle s | \bar{M} | i \rangle}{E_f - E_s} + \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \bar{M} | p \rangle \langle p | A_\lambda'' | i \rangle}{E_i - E_p} \right) \langle (u'_o) | Q_\lambda'' | (v''_\lambda) \rangle. \end{aligned} \quad (79)$$

Формула (79) является аналогом \overline{MP} (43) и их сравнение позволяет установить связь рассматриваемых двух подходов

$$\bar{M}_\lambda'' = \sum_{s \neq f} \frac{\langle f | A_\lambda'' | s \rangle \langle s | \bar{M} | i \rangle}{E_f - E_s} + \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \bar{M} | p \rangle \langle p | A_\lambda'' | i \rangle}{E_i - E_p}. \quad (80)$$

Из (79) видно, что производная от переходного момента \bar{M}_λ'' оказывается как бы интегральной характеристикой электронно-колебательных взаимодействий разных

энергетических состояний. Свойства симметрии \vec{M}_λ'' могут быть установлены на основании правил отбора для интегралов, входящих в правую часть (79) [16,17]. Такой частный анализ будет показан на примере ниже. Здесь же приведем формулу для расчета герцберг-теллеровского вклада \vec{GT} (69) в рамках второго подхода с учетом эффекта Душинского. Для этого воспользуемся оператором (77) и формулой (69). Заменяя в (69) $A \rightarrow V$ и подставляя полученное выражение в (69) вместо \vec{S} , получим

$$\vec{GT} = \langle (o') | (o'') \rangle \left\{ \begin{aligned} & \left[\sum_{k=1}^n \left(\sum_{s \neq f} \frac{\langle f | V_k'' | s \rangle \langle s | \vec{M} | i \rangle}{E_f - E_s} + \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \vec{M} | p \rangle \langle p | V_k'' | i \rangle}{E_i - E_p} \right) \times \right. \\ & \left. \left[\sqrt{v_k'' + 1} \langle (u_\sigma') | \prod_{\lambda=1}^n (v_k'' + \delta_{\lambda k}) \rangle + \sqrt{v_k''} \langle (u_\sigma') | \prod_{\lambda=1}^n (v_k'' - \delta_{\lambda k}) \rangle \right] + \right. \\ & \left. \sum_{t=n+1}^N \left(\sum_{s \neq f} \frac{\langle f | V_k'' | s \rangle \langle s | \vec{M} | i \rangle}{E_f - E_s} + \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \vec{M} | p \rangle \langle p | V_k'' | i \rangle}{E_i - E_p} \right) \langle (u_\sigma') | \prod_{\lambda=1}^n v_\lambda'' 1_t \rangle \right\} \quad (81) \end{aligned} \right.$$

Параметры, входящие в (81) сохраняются такими же как в (69).

Если проводить разложение по нормальным координатам возбужденного состояния, то вместо (80) и (81) получаются выражения

$$\vec{M}_\lambda' = \sum_{s \neq f} \frac{\langle f | A_\lambda' | s \rangle \langle s | \vec{M} | i \rangle}{E_f - E_s} + \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \vec{M} | p \rangle \langle p | A_\lambda' | i \rangle}{E_i - E_p}, \quad (82)$$

$$\vec{GT} = \langle (o') | (o'') \rangle \left\{ \begin{aligned} & \left[\sum_{k=1}^n \left(\sum_{s \neq f} \frac{\langle f | V_k' | s \rangle \langle s | \vec{M} | i \rangle}{E_f - E_s} + \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \vec{M} | p \rangle \langle p | V_k' | i \rangle}{E_i - E_p} \right) \times \right. \\ & \left. \left[\sqrt{u_k' + 1} \langle \prod_{\lambda=1}^n (u_k' + \delta_{\lambda k}) | v_\lambda'' \rangle + \sqrt{u_k'} \langle \prod_{\lambda=1}^n (u_k' - \delta_{\lambda k}) | v_\lambda'' \rangle \right] + \right. \\ & \left. \sum_{t=n+1}^N \left(\sum_{s \neq f} \frac{\langle f | V_k' | s \rangle \langle s | \vec{M} | i \rangle}{E_f - E_s} + \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \vec{M} | p \rangle \langle p | V_k' | i \rangle}{E_i - E_p} \right) \langle \prod_{\lambda=1}^n u_\lambda' 1_t | v_\lambda'' \rangle \right\} \quad (83) \end{aligned} \right.$$

Для смешанного случая, когда оператор электронно-колебательного взаимодействия разлагается в возбужденном электронном состоянии f по нормальным координатам этого состояния Q' , а в основном электронном состоянии i - по Q'' , то вклад \vec{GT} вычисляется при учете эффекта Душинского по формуле

$$\vec{GT} = \langle (o') | (o'') \rangle \left\{ \begin{aligned} & \left[\sum_{k=1}^n \sum_{s \neq f} \frac{\langle f | V_k' | s \rangle \langle s | \vec{M} | i \rangle}{E_f - E_s} \left[\sqrt{u_k' + 1} \langle \prod_{\lambda=1}^n (u_k' + \delta_{\lambda k}) | (v_\lambda'') \rangle + \sqrt{u_k'} \langle \prod_{\lambda=1}^n (u_k' - \delta_{\lambda k}) | (v_\lambda'') \rangle \right] + \right. \\ & \left. \sum_{t=n+1}^N \left(\frac{\langle f | V_k' | s \rangle \langle s | \vec{M} | i \rangle}{E_f - E_s} \right) \langle \prod_{\lambda=1}^n u_\lambda' 1_t | (v_\lambda'') \rangle + \right. \\ & \left. \sum_{e=1}^m \sum_{p \neq i} \frac{\langle f | \vec{M} | p \rangle \langle p | v_e'' | i \rangle}{E_i - E_p} \left[\sqrt{v_e'' + 1} \langle (u_\sigma') | \prod_{\lambda=1}^m (v_e'' - \delta_{\lambda e}) \rangle + \sqrt{v_e''} \langle (u_\sigma') | \prod_{\lambda=1}^m (v_e'' - \delta_{\lambda e}) \rangle \right] + \right. \\ & \left. \sum_{t=m+1}^N \left(\frac{\langle f | \vec{M} | p \rangle \langle p | v_e'' | i \rangle}{E_i - E_p} \right) \langle (u_\sigma') | \prod_{\lambda=1}^m v_\lambda'' 1_t \rangle \right\} \end{aligned} \right.$$

Рассмотрим случай третьего электронного состояния z , представленного выше на рис. При учете только переходов из основного состояния i в возбужденные f и z на основе (81) имеем

$$\vec{M}'_{\lambda} = \left(\frac{\langle i | \vec{M} | i \rangle - \langle f | \vec{M} | f \rangle}{E_f - E_i} \right) \langle f | A'_{\lambda} | i \rangle - \frac{\langle z | \vec{M} | i \rangle}{E_z - E_f} \langle f | A'_{\lambda} | z \rangle. \quad (84)$$

Вводя дипольные моменты для основного и возбужденного состояний

$$\vec{\mu}_i = \langle i | \vec{M} | i \rangle, \vec{\mu}_f = \langle f | \vec{M} | f \rangle, \quad (85)$$

получаем

$$\vec{M}'_{\lambda} = \left(\frac{\vec{\mu}_i - \vec{\mu}_f}{E_f - E_i} \right) \langle f | A'_{\lambda} | i \rangle - \frac{\langle z | \vec{M} | i \rangle}{E_z - E_f} \langle f | A'_{\lambda} | z \rangle. \quad (86)$$

Запишем (86) для отдельных компонент σ ($\sigma=x,y,z$)

$$M'_{\lambda}{}^{\sigma} = \frac{\vec{\mu}_i^{\sigma} - \vec{\mu}_f^{\sigma}}{E_f - E_i} \langle f | A'_{\lambda} | i \rangle - \frac{M_{iz}^{\sigma}}{E_z - E_f} \langle f | A'_{\lambda} | z \rangle. \quad (87)$$

Анализ (87) позволяет сделать следующие выводы.

Вклад электронно-колебательного взаимодействия $\langle f | A'_{\lambda} | i \rangle$ и $\langle f | A'_{\lambda} | z \rangle$ можно оценить предварительно по изменению компонент дипольного момента молекулы при электронном возбуждении и по величине момента перехода M_{iz}^{σ} в третье состояние z . Такая оценка может быть сделана на основе расчета электронно-возбужденных состояний молекул в рамках квантовых моделей.

«Заимствование» интенсивности из момента перехода M_{iz}^{σ} в третье состояние z зависит от матричного элемента оператора электронно-колебательного взаимодействия $\langle f | A'_{\lambda} | z \rangle$. Вклад этого матричного элемента может заметно увеличиться за счет малой разности энергии $E_z - E_f$ двух соседних возбужденных состояний.

Если состояние z принадлежит антисимметричному представлению, то вклад первого члена (87) равен нулю, так как матричный элемент $\langle f | A'_{\lambda} | i \rangle$ по условию симметрии должен быть равен нулю.

Расчетные формулы для относительных интенсивностей вибронных полос

В приближении Франка-Кондона ($\overrightarrow{GT}=0$) относительные интенсивности вибронных полос (по отношению к интенсивности 0-0 перехода) оцениваются согласно (43), (57), (22), (27) в спектре поглощения

$$I_{\text{пол}}^{\text{отн}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{S_{\text{пол}}(v_{(u'),(v'')})}{S_{\text{пол}}(v_{(o'),(o'')})} = \frac{v_{(u'),(v'')}}{v_{00}} \left(\frac{\langle (u'_{\sigma}) | (v''_{\lambda}) \rangle}{\langle (o') | (o'') \rangle} \right)^2 \quad (88)$$

и в спектре флуоресценции

$$I_{\text{изл}}^{\text{отн}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{S_{\text{изл}}(v_{(u'),(v'')})}{S_{\text{изл}}(v_{(o'),(o'')})} = \frac{v_{(u'),(v'')}^4}{v_{00}^4} \left(\frac{\langle (u'_{\sigma}) | (v''_{\lambda}) \rangle}{\langle (o') | (o'') \rangle} \right)^2. \quad (89)$$

Активными в этом приближении являются все полносимметричные колебания, четные тона (Δv -четно) антисимметричных колебаний и полносимметричные линейные комбинации.

Если электронный переход запрещен ($\overrightarrow{M}_{if}(0)=0$), то в вибронном спектре проявляются только колебания, активные по ЭГТ. Экспериментальная оценка относительных интенсивностей в этом случае проводится по отношению к наиболее

интенсивной линии (линии сравнения) как в спектре поглощения, так и в спектре флуоресценции

$$I_{\text{погл}}^{\text{отн}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{S_{\text{погл}}(v_{(u'),(v'')})}{S_{\text{погл}}(v_{u',v''})} = \frac{v_{(u'),(v'')}}{v_{u',v''}} \times \frac{|\overrightarrow{GT}_{(u'),(v'')}|^2}{|\overrightarrow{GT}_{u',v''}|^2}, \quad (90)$$

$$I_{\text{изл}}^{\text{отн}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{S_{\text{изл}}(v_{(u'),(v'')})}{S_{\text{изл}}(v_{u',v''})} = \frac{v_{(u'),(v'')}^4}{v_{u',v''}^4} \times \frac{|\overrightarrow{GT}_{(u'),(v'')}|^2}{|\overrightarrow{GT}_{u',v''}|^2}. \quad (91)$$

Здесь $v_{u',v''}$ и $\overrightarrow{GT}_{u',v''}$ относятся к линии сравнения, \overrightarrow{GT} определяется (69) или (70), а квадрат модуля \overrightarrow{GT} вычисляется через компоненты этого вектора

$$|\overrightarrow{GT}|^2 = \sum_{\sigma=x,y,z} (GT^\sigma)^2. \quad (92)$$

Если электронный переход разрешен ($\overrightarrow{M}_{if}(0) \neq 0$), то относительная интенсивность вибронных полос с учетом ЭГТ оцениваются по отношению к интенсивности 0-0 перехода

$$I_{\text{погл}}^{\text{отн}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{S_{\text{погл}}(v_{(u'),(v'')})}{S_{\text{погл}}(v_{(o'),(o'')})} = \frac{v_{(u'),(v'')}}{v_{oo}} \frac{|\overrightarrow{FK} + \overrightarrow{GT}|^2}{|\overrightarrow{FK}_{oo}|^2}, \quad (93)$$

$$I_{\text{изл}}^{\text{отн}}(v_{(u'),(v'')}) = \frac{S_{\text{изл}}(v_{(u'),(v'')})}{S_{\text{изл}}(v_{(o'),(o'')})} = \frac{v_{(u'),(v'')}^4}{v_{oo}^4} \frac{|\overrightarrow{FK} + \overrightarrow{GT}|^2}{|\overrightarrow{FK}_{oo}|^2}. \quad (94)$$

Когда активными по ЭГТ оказываются полносимметричные колебания, то \overrightarrow{FK} в (93) и (94) вычисляются как

$$\overrightarrow{FK} = \overrightarrow{M}_{if}(o) \langle (u'_\sigma) | (v''_\lambda) \rangle, \quad (95)$$

$$\overrightarrow{FK}_{oo} = \langle (o') | (o'') \rangle \left(\overrightarrow{M}_{if}(o) + \sum_t \overrightarrow{S}_t'' D_t \right) \quad (96)$$

для \overrightarrow{GT} из (69) или

$$\overrightarrow{FK}_{oo} = \langle (o') | (o'') \rangle \left(\overrightarrow{M}_{if}(o) + \sum_t \overrightarrow{S}_t' B_t \right) \quad (97)$$

для \overrightarrow{GT} из (70).

Если же активными по ЭГТ являются антисимметричные колебания, то \overrightarrow{FK}_{oo} равен

$$\overrightarrow{FK}_{oo} = \langle (o') | (o'') \rangle \overrightarrow{M}_{if}(o). \quad (98)$$

Из (96) и (97) видно, что в случае полносимметричных колебаний ЭГТ приводит к перераспределению интенсивности в полосе 0-0 перехода за счет нулевых колебаний [18]. Кроме того, за счет ЭГТ происходит интерференция франк-кондоновских компонент FK^σ с герцберг-теллеровскими компонентами GT^σ в векторной сумме $\overrightarrow{FK} + \overrightarrow{GT}$, входящей в (93), (94).

Формулы (89), (94) для спектров флуоресценции носят формальный характер, так как наблюдение 0-0 полосы в излучении затруднено из-за внешнего возбуждающего излучения. Поэтому в спектрах флуоресценции относительная интенсивность, как правило, оценивается по отношению к линии сравнения, как и в случае запрещенного электронного перехода (91).

Выводы

Проведен анализ расчетных формул для интенсивностей вибронных полос в спектрах поглощения и флуоресценции молекул в франк-кондоновском и герцберг-теллеровском приближениях. Рассмотрены особенности учета и проявления в вибронных спектрах электронно-колебательного взаимодействия и эффекта Душинского.

Список литературы

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: ГИФМЛ, 1962. -891с.
2. Степанов Б.И., Грибковский В.П. Введение в теорию люминесценции. Минск: Изд. АН БССР, 1963. -352с.
3. Березин К.В., Березин В.И., Нечаев В.И. Введение в теорию излучения. Саратов: Изд. Новый ветер, 2007. -100с.
4. Применение спектроскопии в химии. Под ред. В.Веста. М.: ИЛ, 1959. -659с.
5. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров. М.: ИЛ, 1960. -357.
6. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997. -476с.
7. Dushunsky F. //Acta Phys. Chim. USSR. 1937, v.7, p.551.
16. Березин В.И., Богачев Н.В., Абахаева З.М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Саратов. Изд. СГУ. 1989. -92с.
17. Березин К.В., Березина Р.И. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. "Новый ветер". 2002, с.148.
8. Березин В.И., Богачев Н.В., Абахаева З.М. Применение ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Саратов. Изд. СГУ. 1989. -92с.
9. Березин К.В., Березина Р.И. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. "Новый ветер". 2002, с.148.
10. Herzberg G., Teller E. //Zs. Phis. Chim. 1933, Bd.21, s.410.
11. Герцберг Г. . Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. -772с.
12. Шифф Л. Квантовая механика. М.: ИЛ, 1959. -473с.
13. Berger R., Fischer C., Klessinger M. //J. Phys. Chem. A 1998, v. 102, p.7157.
14. Березин И.С., Жидков Н.П. Методы вычислений. Т.1. М.: Наука, 1966. -632с.
15. Приютов М.В. Теоретический анализ спектральных проявлений электронно-колебательного взаимодействия в многоатомных молекулах.//Дис. докт. физ.-мат.наук. –Саратов, 1987.-260с.
16. Albrecht A.C. // J. Phys. Chem. 1960, v. 33, p.156.
17. Albrecht A.C. // J. Phys. Chem. 1960, v. 33, p.169.
18. Бурова Т.Г., Приютов М.В., Свердлов Л.М. // ЖПС, 1986, т.44, №6, с.970

Ангармонический анализ колебательных состояний бициклобутана

К.В. Березин, В.В. Нечаев, М.К. Березин, О.Д. Зиганишина

Введение

Бициклобутан относится к классу напряженных органических соединений. Напряжение возникает из-за того, что внутренние углы в треугольных циклах этой молекулы приближенно равны 60° , в то время как в классических насыщенных углеродных структурах они близки к тетраэдрическим $109,5^\circ$. Напряженные соединения можно рассматривать как молекулы, в которых запасена избыточная энергия, выделяющаяся при их разрушении с переходом в продукты с классической, ненапряженной структурой. В связи с этим вещества, содержащие такие соединения, перспективны в качестве топлива, взрывчатых веществ, а также промежуточных продуктов для проведения синтезов.

Интерпретация спектров таких неклассических структур не может быть проведена по аналогии со спектрами известных классических циклических соединений. Более того, как будет показано в нашей работе, даже квантово-механический расчет распределения интенсивности в гармоническом приближении оказывается недостаточным для полной расшифровки экспериментальных спектров ИК и КР бициклобутана.

Цель настоящей работы состояла в разработке теории ангармонической интенсивности в спектрах ИК и КР многоатомных молекул на основе операторной теории возмущений второго порядка и интерпретации экспериментальных колебательных спектров бициклобутана.

Метод расчета

Оптимизация геометрических параметров и ангармонический расчет колебательных состояний молекулы бициклобутана выполнялся в приближении DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p) Коэффициенты полиномиального разложения поверхности потенциальной энергии, дипольного момента, и поляризуемости рассчитывались численным дифференцированием с использованием программы Gaussian-03 [1] по формулам:

$$\Phi_{ijk} = \frac{8(\Phi_{jk}(+\delta Q_i) - \Phi_{jk}(-\delta Q_i)) - (\Phi_{jk}(+2\delta Q_i) - \Phi_{jk}(-2\delta Q_i))}{12\delta Q_i},$$

$$\Phi_{ijk} = \frac{16(\Phi_{jk}(+\delta Q_i) + \Phi_{jk}(-\delta Q_i)) - (\Phi_{jk}(+2\delta Q_i) + \Phi_{jk}(-2\delta Q_i)) - 30\Phi_{jk}(0)}{12\delta Q_i^2}$$

Интенсивность полос поглощения в ИК-спектре для комбинационных тонов пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента

$$I(\nu_r + \nu_s) =$$

$$= \frac{4\pi^3 N_A}{3hc^2} (\nu_r + \nu_s) \times$$

$$\times \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi(\nu_r, \nu_s, \nu_t, \dots) | M_{\alpha} | \Phi(\nu_r + 1, \nu_s + 1, \nu_t, \dots) \rangle \right|^2$$

где

$$\langle \Phi(\nu_r, \nu_s, \nu_t, \dots) | M_{\alpha} | \Phi(\nu_r + 1, \nu_s + 1, \nu_t, \dots) \rangle =$$

$$= \left(\frac{(\nu_r + 1)(\nu_s + 1)}{4} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_r \partial q_s} + \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_r} \frac{2K_{rrs} \omega_r}{\omega_s (2\omega_r + \omega_s)} + \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_s} \frac{2K_{ssr} \omega_s}{\omega_r (2\omega_s + \omega_r)} \right) +$$

$$+ \left(\frac{(\nu_r + 1)(\nu_s + 1)}{4} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \sum_{t \neq r, s} \left[\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_t} \frac{K_{rst}}{2} \left(\frac{1}{\omega_r + \omega_s - \omega_t} - \frac{1}{\omega_r + \omega_s + \omega_t} \right) \right]$$

Интенсивность ИК для первых обертонов определяется соотношениями, аналогичными вышеприведенным:

$$I(2\nu_r) = \frac{4\pi^3 N_A}{3hc^2} 2\nu_r \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi(\nu_r, \nu_s, \dots) | M_{\alpha} | \Phi(\nu_r + 2, \nu_s, \dots) \rangle \right|^2$$

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi(v_r, v_s, \dots) | M_\alpha | \Phi(v_r + 2, v_s, \dots) \rangle = \\
& = \left(\frac{(v_r + 1)(v_r + 2)}{16} \right)^{1/2} \times \\
& \times \left[\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_r} + 2 \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_r} \frac{K_{rrr}}{\omega_r} + \right. \\
& \left. + \sum_{s \neq r} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_s} K_{rrs} \left(\frac{1}{2\omega_r - \omega_s} - \frac{1}{2\omega_r + \omega_s} \right) \right],
\end{aligned}$$

В спектрах комбинационного рассеяния в качестве величины, характеризующей интенсивность i -ой полосы, используют нормализованное абсолютное дифференциальное сечение рассеяния (в единицах 10^{-48} см⁶/стер):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} (\omega_0 - \omega_i)^{-4} = \\
& = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{hc}{8\pi^2 c^2 \omega_i} S(q_i) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{kT}\right) \right]^{-1}.
\end{aligned}$$

где $S(q_i)$ – коэффициент активности КР,

$$S(q_i) = 45\bar{\alpha}_i^2 + 7\gamma_i^2$$

в котором квадраты средней поляризуемости $\bar{\alpha}_i^2$ и анизотропии γ_i^2 имеют вид

$$\begin{aligned}
& \bar{\alpha}_i^2 = \\
& = \frac{1}{9} \left[\langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle + \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle + \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle \right]^2, \\
& \gamma_i^2 = \frac{1}{2} \left[\langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle \right]^2 + \\
& + \frac{1}{2} \left[\langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle \right]^2 + \\
& + \frac{1}{2} \left[\langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle \right]^2 + \\
& + 3 \left[\langle v_a | \alpha_{xy} | v_b \rangle^2 + \langle v_a | \alpha_{yz} | v_b \rangle^2 + \langle v_a | \alpha_{zx} | v_b \rangle^2 \right],
\end{aligned}$$

Как и в случае оператора дипольного момента, компоненты эффективного оператора тензора поляризуемости можно разложить в ряд по нормальным координатам. При использовании теории возмущений второго порядка принято ограничивать разложение кубическими членами. В силу представления эффективных операторов и тензора поляризуемости одноподобными полиномами по нормальным координатам, контактно-преобразованный оператор матричного элемента тензора КР определяется уравнением того же вида, что и оператор эффективного дипольного момента

Результаты и обсуждение

Пространственное строение молекулы бициклобутана представлено на рис. 1. Теоретические значения, вычисленные методом V3LYP/6-31+G(d,p), очень хорошо

согласуются с экспериментальными [3]. Наибольшее отклонения составили 0.005 Å для длин связей и 0.9° для углов.

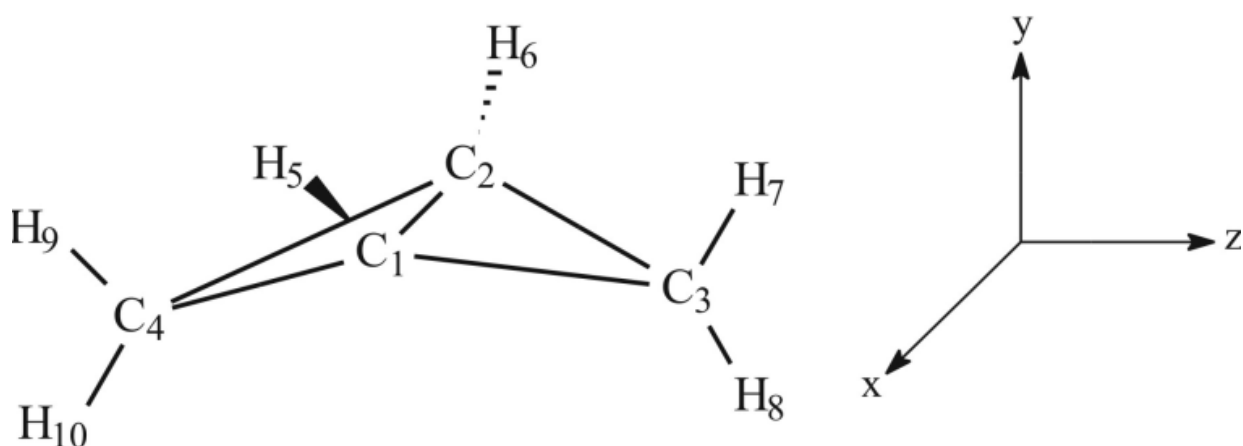


Рис.1. Пространственное строение молекулы бициклобутана.

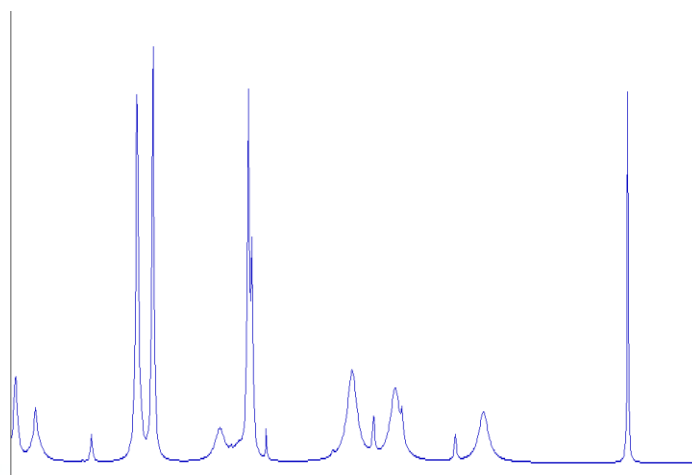
Таблица 1. Экспериментальные и вычисленные методом DFT/B3LYP 6-31+G(d,p) значения (длины связей в ангстремах, углы в градусах) геометрических параметров бициклобутана.

Геометрический параметр	Эксперимент	Расчет
$r(C_1 - C_2)$	1.497 ± 0.003	1.494
$r(C_1 - C_3)$	1.498 ± 0.004	1.501
$r(C_1 - H_5)$	1.071 ± 0.004	1.081
$r(C_3 - H_7)$	1.093 ± 0.008	1.089
$r(C_3 - H_8)$	1.093 ± 0.008	1.094
$\angle C_1 - C_2 - H_6$	128.4 ± 0.2	129.4
$\angle H_7 - C_3 - H_8$	115.6	114.1
$\angle C_1 - C_3 - C_2$	60.0	59.7
$\angle C_3 - C_1 - H_5$	130.4	129.9
$\angle C_3 - C_1 - C_4$	122.7 ± 0.5	122.0
$\angle C_1 - C_3 - H_7$	122.9 ± 0.8	124.4
$\angle C_1 - C_3 - H_8$	121.6 ± 0.9	121.5

В области 3600-4000 cm^{-1} в зарегистрированном ИК спектре [2] наблюдается ряд хорошо заметных полос в образовании которых принимают участие исключительно обертона и комбинации. По этой причине моделирование спектра в этой области и интерпретация наблюдаемых полос представляла для нас особый интерес, так как давало возможность проверить правильность качественного описания области спектра с помощью только вычисленных частот и интенсивностей обертонов и комбинаций. Как видно из сравнения теоретического и экспериментального спектра (см. рис.2.) расчет предсказывает качественно правильную картину распределения интенсивности в этой области спектра, что является подтверждением правильности выбора теоретической модели для детального описания колебательного спектра бициклобутана.

Таблица.3. Коэффициенты смешивания колебаний при волновых функциях.

Взаимодействия	Взаимодействия
0.96 (7) 0.29 (2×9)	0.98 (2×7) 0.19 (2×13)
0.96 (2×9) 0.29 (7)	0.93 (2×5) 0.37 (2×22)
0.99 (6) 0.15 (8+9)	0.93 (2×22) 0.37 (2×5)
0.99 (8+9) 0.15 (6)	0.73 (3) 0.65 (2×21) 0.18 (2×4) 0.11 (2)
0.74 (7+9) 0.66 (5)	0.82 (20) 0.55 (4+21) 0.12 (19)
0.73 (5) 0.67 (7+9)	0.75 (2×21) 0.61 (3) 0.24 (2×4) 0.10 (2)
0.99 (2×8) 0.11 (5)	0.72 (4+21) 0.54 (20) 0.44 (19)
0.99 (9+24) 0.12 (21)	0.75 (2×4) 0.62 (2) 0.24 (3)
0.97 (21) 0.15 (13+18) 0.12 (9+24) 0.11 (9+23)	0.89 (19) 0.42 (4+21) 0.16 (20)
0.97 (2×18) 0.22 (4)	0.77 (2) 0.59 (2×4) 0.17 (3) 0.16 (2×21)
0.84 (4) 0.41 (7+8) 0.26 (6+9) 0.21 (2×18)	0.72 (2×3) 0.69 (2×20)
0.79 (7+8) 0.59 (6+9) 0.19 (4)	0.72 (2×2) 0.70 (2×19)
0.99 (9+23) 0.11 (21)	0.72 (2×20) 0.69 (2×3)
0.77 (6+9) 0.46 (7+8) 0.44 (4)	0.73 (2×14) 0.68 (2×1)
0.99 (13+18) 0.15 (21)	0.72 (2×19) 0.70 (2×2)
0.98 (2×13) 0.19 (2×7)	0.73 (2×1) 0.68 (2×14)



KENNETH B. WIBERG and KEVIN S. PETERS

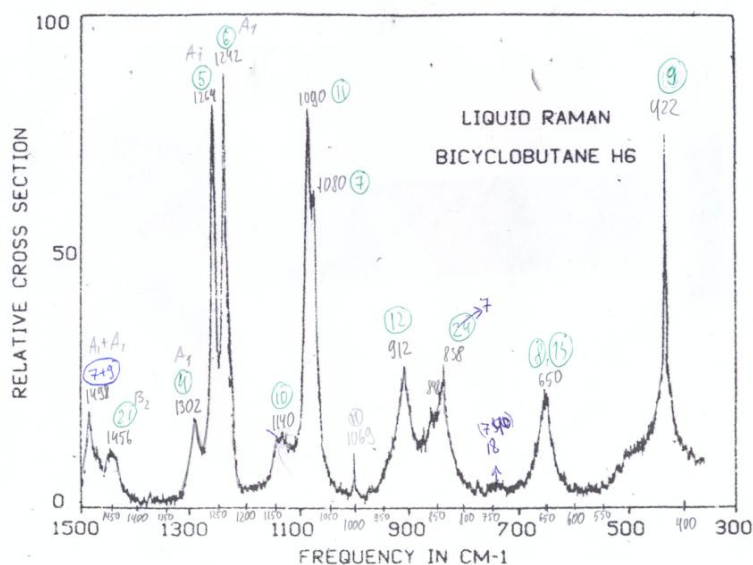


Рис.3. Теоретический (вверху) и экспериментальный (внизу) КР-спектр [2] бициклобутана

Как уже отмечалось в работе [5], выполнить отнесение полос валентных С-Н колебаний в многоатомных молекулах на основании квантово-механических расчетов в гармоническом приближении практически невозможно из-за множественных ангармонических резонансов. Эта ситуация наблюдается и в высокочастотной области колебательного спектра бициклобутана (БЦБ). Так например сильную в ИК и в КР спектре полосу $\omega_{\text{эксп.}} = 2888 \text{ см}^{-1}$ в работе [3] предположительно относят к комбинации 4+5, хотя отнесение этой полосы к колебанию 3, выполнено в ранней работе [2], согласно нашему расчету, является верным. Дело в том, что это колебание участвует в множественном ангармоническом резонансе см. табл. 3, что приводит к изменению его частоты с $\omega_3^{\text{ангарм.}} = 2914 \text{ см}^{-1}$ до $\omega_3^{\text{возм.}} = 2879 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением. В работе [3] вычисленное значение частоты колебания 3 составляет $\omega_3 = 2958 \text{ см}^{-1}$, такая большая разница с экспериментальным значением, судя по всему, и не позволило подтвердить более ранее правильное отнесение. Аналогичная ситуация с отнесением для этого колебания наблюдается и в более поздней работе [4].

Следует отметить, что из-за множественных резонансов в котором участвуют высокоинтенсивные, колебания 3, 2, 19 и 20 в колебательных спектрах появляется целый ряд смещенных интенсивных полос, две из которых $\omega_{\text{эксп.}} = 2971 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{эксп.}} = 2937 \text{ см}^{-1}$ образованы первыми обертонами колебаний 4 и 21, а полосы $\omega_{\text{эксп.}} = 2902 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{эксп.}} = 2955 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям 20 и 4+21.

Для более надежного отнесения обертонов и комбинаций была использована эмпирическая методика основанная на комбинации теоретических значений ангармонических констант и элементов резонансных взаимодействий с экспериментальными значениями частот колебаний. Уточненные значения частот получали по формуле $\omega_i^{\text{точ.}} = \omega_i^{\text{экс.}} - (\Delta\omega_i^6 - \Delta\omega_i^a)$ где $\Delta\omega_i^6 = \omega_i^{\text{возм.}} - \omega_i^{\text{ангарм.}}$ разница между возмущенными и невозмущенными ангармоническими частотами первых обертонов и комбинаций, а $\Delta\omega_i^a$ величина ангармоничности. Значения вычисленных по этой методике частот приведены в табл. 4 и 5 в скобках. В качестве значений экспериментальных частот для слабоинтенсивных колебаний 10, 11 использовались теоретические значения $\omega_i^{\text{возм.}}$ (см. табл. 2).

Заключение

Рассчитаны ангармонические частоты фундаментальных колебаний, обертонов и составных частот, а также интенсивности полос поглощения в ИК и КР спектрах бициклобутана. В качестве исходных параметров были взяты ангармоническое квартичное силовое поле, поверхность дипольного момента и поляризуемости третьего порядка, вычисленные квантово-механическим методом DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)). Ангармонические частоты колебаний и интенсивности определялись с помощью теории возмущений второго порядка в форме контактных преобразований. Множественные резонансы Ферми и полиады находились диагонализацией небольшой матрицы взаимодействий резонирующих колебаний различных типов (фундаментальные и составные частоты, обертона). Выполнена интерпретация полного экспериментального ИК и КР спектров бициклобутана. Показано, что используемая методика расчета ангармонических частот и интенсивностей может служить основой ангармонических расчётов колебаний молекул средней величины.

Список литературы

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003.
2. Wiberg K.B., Peters K.S. // Spectrochimica Acta. 1977. V. 33A. P. 261-271.
3. Wiberg K.B., Sherman T.W., Rosenberg R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V.112. P. 2184-2194.

4. Jensen J.O. // J. Mol. Struct. Theochem. 2003. V.631. P. 157-169
5. Berezin K.V., Nechaev V.V., and El'kin P.M.// Optics and Spectroscopy. 2004. V. 97. N. 2. P. 210–220.

Аналитические возмущения колебательных состояний многоатомных молекул

С. П. Гавва

Выполнены исследования возмущенных колебательных состояний молекул на основании аналитического метода теории возмущений линейных операторов. Получены формулы возмущенных вкладов в волновые функции и уровни энергии колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул,

Введение

Спектроскопия возбужденных и высоковозбужденных колебательных состояний молекул в последнее время изучается очень активно. Современные экспериментальные исследования характеризуется тенденциями быстрого увеличения разрешающей способности и перехода к наблюдению более тонких эффектов и особенностей в инфракрасных спектрах поглощения молекул. Применение методов внутрирезонансной, лазерной и оптико-акустической спектроскопии [1] позволяют использовать спектрометры с высокой пороговой чувствительностью. Благодаря интенсивному развитию новых экспериментальных методов инфракрасной и микроволновой спектроскопии стали возможными исследования слабых спектров молекул, определяемых возбужденными и особенно высоковозбужденными колебательными переходами, интенсивности которых на несколько порядков меньше интенсивностей фундаментальных нормальных колебаний, а для частот наблюдаются изменения в тысячные доли обратных сантиметров.

Однако для возбужденных колебательных состояний существуют свои трудности анализа ИК спектров поглощения, которые проявляются с хаотическим поведением молекул при возбуждении их высокой температурой или мощным оптическим излучением. Для них наблюдаются многочисленные резонансы, связывающие высоковозбужденные колебательные состояния с другими близко расположенными, образуя диады, триады и полиады исследуемых полос, внутри которых также существуют резонансные взаимодействия колебательных уровней. Особую сложность представляют исследования высоковозбужденных колебательных состояний многоатомных молекул. В условиях реального спектрального эксперимента физические процессы, соответствующие высоковозбужденным колебательным состояниям и квантовым переходам между ними, оказались исключительно сложными [2]. По мере увеличения колебательной энергии молекулярных систем с большим числом степеней свободы в них возникают качественно новые эффекты, которые проявляются во внутримолекулярном и межмодовом перераспределении колебательной энергии, обычно ненаблюдаемые для колебательных переходов вблизи минимума потенциальной энергии.

Большие трудности экспериментальных исследований определяют необходимость решения актуальных задач в теории колебаний по совершенствованию существующих и разработке новых аналитических методов и теоретических моделей возбужденных и высоковозбужденных колебательных состояний многоатомных молекул с целью исследования влияния возмущений на особенности изменений внутримолекулярной динамики и спектроскопических параметров, количественного объяснения наблюдаемых эффектов, установления закономерностей и предсказания качественно новых результатов в ИК спектрах поглощения многоатомных молекул.

Целью работы является применение основных теоретических утверждений и результатов аналитической теории возмущений линейных операторов для построения

операторной голоморфной функции $W_V(\alpha)$ и обратной для нее $Z_V(\alpha)$, с помощью которых осуществляются преобразования подобия волновых функций невозмущенного колебательного гамильтониана $\{\Psi_k, k=1,2,\dots,3N-6\}$ в искомые волновые функции колебательно-вращательного гамильтониана $\{\Psi_k(\alpha), k=1,2,\dots,3N-6\}$ для получения определяющих выражений возмущений волновых функций и соответствующих значений энергии возбужденных колебательных состояний многоатомных молекул.

Теоретические положения аналитического метода

В квантовой механике ряды теории возмущений использовались, начиная с Рэлея и Шредингера. Они применили и развили метод теории возмущений по определению собственных значений для возмущенного гамильтониана при решении разных задач, существующих в теоретической физике [3]. Однако с математической точки зрения эти исследования были формальными и неполными: гамильтониан определялся в виде суммы невозмущенного \mathbf{H}_0 и небольшого возмущения $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \Delta\mathbf{H}$; не существовали утверждения о возможности разложения в степенные ряды собственных значений и собственных волновых функций, которые обычно записывались по вещественному параметру; не было утверждений, доказывающих их сходимость.

Теория возмущений линейных операторов [4], применяемая в настоящей работе, включает все основные достижения функционального анализа и является самостоятельной областью спектральной теории операторов, в которой получены новые и важные результаты со своей областью прикладных задач. Она тесно связана с современной теоретической физикой. В настоящей работе на ней основывается решение фундаментальной задачи квантовомеханической теории колебаний молекул по построению теоретической модели и исследованию колебательно-вращательных взаимодействий, а также получению аналитических представлений возмущенных волновых функций и соответствующих значений колебательной энергии.

В аналитической теории возмущений [4] исходят из того, что возмущенный оператор $T(\alpha)$ представляется сходящимся степенным рядом

$$T(\alpha) = T + \alpha T^{(1)} + \alpha^2 T^{(2)} + \alpha^3 T^{(3)} + \dots, \quad (1)$$

где α – комплексный достаточно малый параметр. Невозмущенный оператор $T = T(0)$ имеет простые собственные значения $\{\lambda_i, i=1,2,\dots,m\}$ и соответствующие собственные векторы $\{\varphi_i, i=1,2,\dots,m\}$, которые образуют базис собственного подпространства $M = M(0)$ оператора T . Тотальный проектор P невозмущенного оператора T записывается через проекторы P_i ($i=1,2,\dots,m$), определенные для каждого собственного вектора согласно выражениям

$$P = \sum_{i=1}^m P_i, \quad P_i P_k = \delta_{ik} P_k, \quad (2)$$

из которых следуют утверждения, что собственные проекторы оператора T ортогональны и для них выполняются равенства

$$P^2 = P, \quad TP = PT = PTP = \sum_{i=1}^m \lambda_i P_i. \quad (3)$$

Для тотального проектора $P(\alpha)$ возмущенного оператора $T(\alpha)$ в [4] содержится доказательство утверждения, что он голоморфный по α и существует его разложение в степенной ряд

$$P(\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n P^{(n)}, \quad P^{(0)} = P(0) = P. \quad (4)$$

Коэффициенты $P^{(n)}$ в (4) определяются согласно формуле

$$P^{(n)} = - \sum_{p=1}^n (-1)^p \sum_{\substack{v_1+\dots+v_p=n \\ k_1+\dots+k_{p+1}=p}} S^{(k_1)} T^{(v_1)} S^{(k_2)} \dots S^{(k_p)} T^{(v_p)} S^{(k_{p+1})} \quad (5)$$

В случае простого собственного значения λ вклады в возмущения тотального проектора первого, второго и n -го порядков соответственно равны

$$P^{(1)} = -PT^{(1)}S - ST^{(1)}P, \quad (6)$$

$$P^{(2)} = -PT^{(2)}S - ST^{(2)}P + PT^{(1)}ST^{(1)}S + ST^{(1)}ST^{(1)}P - PT^{(1)}PT^{(1)}S^2 - \\ - PT^{(1)}S^2T^{(1)}P - S^2T^{(1)}PT^{(1)}P, \quad (7)$$

$$P^{(n)} = -PT^{(n)}S - ST^{(n)}P + \dots - S^n (T^{(1)}P)^n. \quad (8)$$

В формулах (5) - (8) $T^{(1)}, T^{(2)}, T^{(3)}, \dots, T^{(n)}$ - элементы ряда (1) и S - приведенная резольвента невозмущенного оператора T .

Требуется определить m собственных векторов $\{\varphi_i(\mathfrak{x}), i=1,2,\dots,m\}$, голоморфных по \mathfrak{x} и образующих базис в собственном подпространстве $M(\mathfrak{x})$ оператора $T(\mathfrak{x})$. Для построения такого возмущенного базиса доказывается существование операторной функции $W(\mathfrak{x})$, называемой трансформирующей для $P(\mathfrak{x})$, которая удовлетворяет условиям:

- 1) обратный оператор $W(\mathfrak{x})^{-1}$ существует и голоморфен вместе с оператором $W(\mathfrak{x})$;
- 2) выполняется равенство $W(\mathfrak{x})P(0)W(\mathfrak{x})^{-1} = P(\mathfrak{x})$.

Последнее условие означает, что трансформирующая функция $W(\mathfrak{x})$ взаимно однозначно отображает базис собственного подпространства $M(0)$ невозмущенного оператора T на базис собственного подпространства $M(\mathfrak{x})$ возмущенного оператора $T(\mathfrak{x})$. Если $\{\varphi_k, k=1,2,\dots,m\}$ - базис в $M(0)$, то возмущенные векторы $\{\varphi_k(\mathfrak{x}), k=1,2,\dots,m\}$ получаются в результате действия операторной функции $W(\mathfrak{x})$ на невозмущенный базис

$$\varphi_k(\mathfrak{x}) = W(\mathfrak{x})\varphi_k, \quad k=1,2,\dots,m. \quad (9)$$

Они являются определяемым базисом в собственном подпространстве $M(\mathfrak{x})$ возмущенного оператора $T(\mathfrak{x})$. Трансформирующая функция $W(\mathfrak{x})$ впервые была введена Секефальви-Надем [5], но определение аналитических представлений операторной функции $W(\mathfrak{x})$ и обратной для нее $W(\mathfrak{x})^{-1}$ является достаточно сложной задачей. В данной работе применяется способ определения трансформирующей функции, предложенный в [4]. Поскольку в теоретическом утверждении для построения операторной функции $W(\mathfrak{x})$ с условиями 1) и 2) по сути основным является изоморфизм собственных подпространств операторов T и $T(\mathfrak{x})$, осуществляемый функцией $W(\mathfrak{x})$, то для этой цели достаточно определить операторную функцию, которая удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$W'(\mathfrak{x}) = P'(\mathfrak{x})W(\mathfrak{x}). \quad (10)$$

Операторная функция $W(\mathfrak{x})$ является решением этого дифференциального уравнения с начальным условием $W(0) = P(0) = P$ и записывается в виде сходящегося степенного ряда

$$W(\mathfrak{x}) = P + \sum_{n=1}^{\infty} \mathfrak{x}^n W^{(n)}. \quad (11)$$

Подставляя производную тотального проектора $P'(\mathfrak{x})$, вычисленную после дифференцирования ряда в (4), и разложение (11) в уравнение (10) получаем рекуррентные выражения членов $W^{(n)}$ до n -го порядка теории возмущений

$$W^{(n)} = P^{(n)}P + \frac{(n-1)}{n}P^{(n-1)}W^{(1)} + \dots + \frac{1}{n}P^{(1)}W^{(n-1)}, \quad (n=1,2,3,\dots), \quad (12)$$

из которых вместе с выражениями (6) - (8) для $P^{(n)}$ ($n=1,2,3,\dots$) последовательно определяются коэффициенты ряда (11). Выражения для $W^{(n)}$ до 3-го порядка теории возмущений приведены в [6].

Операторная функция $Z(\mathfrak{a}) = W(\mathfrak{a})^{-1}$, обратная для $W(\mathfrak{a})$, определяется в результате применения операции обращения к коэффициентам ряда (11) или при решении дифференциального уравнения

$$Z'(\mathfrak{a}) = Z(\mathfrak{a})P'(\mathfrak{a}) \quad (13)$$

способом, аналогичным тому, каким решалось уравнение (10). Операторные выражения для $Z^{(n)}$ ($n=1,2,3,\dots$) приведены в [6]. Таким образом, для собственных векторов операторов T и $T(\mathfrak{a})$ существует взаимно однозначное преобразование (9), осуществляемое аналитической операторной функцией $W(\mathfrak{a})$ (11) с членами, определяемыми формулой (12).

При выводе соотношений для возмущенных собственных значений оператора $T(\mathfrak{a})$ основываются на утверждении, что они совпадают с собственными значениями оператора, полученного в результате преобразования подобия $T(\mathfrak{a})$ с помощью трансформирующей функции $W(\mathfrak{a})$. Согласно процессу редукции, предложенному в [4], задача на собственные значения преобразованного оператора эквивалентна такой же задаче для оператора: $Z(\mathfrak{a})T(\mathfrak{a})W(\mathfrak{a})$. Поэтому простые собственные значения $T(\mathfrak{a})$ являются голоморфными и определяются через след этого оператора

$$\lambda(\mathfrak{a}) = \text{tr} Z(\mathfrak{a})T(\mathfrak{a})W(\mathfrak{a}) \quad (14)$$

в базисе волновых функций невозмущенного оператора T . После подстановки в (14) выражений для коэффициентов разложений $W(\mathfrak{a})$, $Z(\mathfrak{a})$, $T(\mathfrak{a})$, преобразования их при соответствующих степенях \mathfrak{a} , полученные вклады возмущений в собственные значения для n -го порядка теории возмущений определяются выражениями

$$\lambda^{(n)} = \text{tr}(PT^{(n)}P + Z^{(1)}TW^{(n-1)} + \dots + PTW^{(n)}), \quad (n=1,2,3,\dots). \quad (15)$$

Аналитические возмущения волновых функций и уровней энергии

В квантовой теории возмущенные колебательные состояния молекул определяются колебательно-вращательными взаимодействиями и описываются соответствующим оператором Гамильтона, который является достаточно сложной функцией колебательных операторов и операторов момента импульса. Полный колебательно-вращательный гамильтониан рассматривался и получен Вильсоном [7], а преобразованный Уотсоном [8], эквивалентно и упрощенно записывается в следующем виде

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\mathbf{J}_\alpha - \boldsymbol{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\mathbf{J}_\beta - \boldsymbol{\pi}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \mathbf{p}_k^2 + U - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}. \quad (16)$$

В колебательной спектроскопии гамильтониан (16) принято называть колебательно-вращательным гамильтонианом Вильсона-Говарда в форме Уотсона [8], в членах которого кроме колебательных операторов q_k, p_k , используются безразмерные операторы J_α , являющиеся координатами полного углового момента и координаты оператора колебательного момента импульса π_α ($\alpha = x, y, z$). Величины $\mu_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$) в (16) являются элементами тензора μ , обратного модифицированному тензору инерции $\mu = (\mathbf{I}')^{-1}$.

Гамильтониан (16) описывает все колебательно-вращательные состояния молекулы в невыраженном изолированном электронном состоянии, а решение с таким гамильтонианом операторного уравнения позволяет получить полную информацию об уровнях энергии и свойствах молекулярных систем в заданном ровибронном состоянии.

Решение колебательного уравнения с гамильтонианом (16) начинается с классификации всех его членов, которые появляются после подстановки разложений в ряд по нормальным координатам тензора μ и потенциальной энергии U , по порядку степеней параметра Борна-Опенгеймера ε . Все операторы в этом эффективном колебательно-вращательном гамильтониане являются безразмерными величинами, поэтому задача сводится к оценке соответствующих коэффициентов, классификация которых основывается на борн-оппенгеймеровском приближении с параметром теории возмущений ε , поскольку он является характерным параметром малости в задачах молекулярной спектроскопии. Порядок членов редуцированного колебательно-вращательного гамильтониана складывается из степеней колебательных операторов q_s , p_s ($s=1,2,\dots,3N-6$) и степеней операторов координат момента импульса J_α ($\alpha = x, y, z_s$) согласно выражению [9]

$$(q_s, p_s)^n (J_\alpha^m) \approx \varepsilon^{h+2m-2} v_k, \quad (17)$$

где v_k - частота нормальных колебаний молекул. Члены разложения гамильтониана, содержащие произведения операторов вида (17), обозначаются \mathbf{H}_{nm} , в записи которых для учета порядка возмущения добавляется верхний индекс $\mathbf{H}_{nm}^{(k)}$ ($k = 0,1,2,3,\dots$).

Существуют разные схемы группировки членов в разложении колебательно-вращательного гамильтониана. Все они отличаются условиями, которым должны удовлетворять порядки величин колебательных q_s , p_s и вращательных операторов J_α , а также выполняются соответствующие для них коммутаторные соотношения. В настоящей работе применяется схема, предложенная Алиевым и Уотсоном [9], согласно которой колебательно-вращательный гамильтониан представляется в виде суммы следующих возмущенных вкладов

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{(0)} = \mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_{20}, \quad \mathbf{H}^{(1)} = \mathbf{H}_{12}^{(1)} + \mathbf{H}_{21}^{(1)} + \mathbf{H}_{30}^{(1)} + \mathbf{H}_{02}, \quad \mathbf{H}^{(2)} = \mathbf{H}_{22}^{(2)} + \mathbf{H}_{31}^{(2)} + \mathbf{H}_{40}^{(2)}, \\ \mathbf{H}^{(3)} = \mathbf{H}_{32}^{(3)} + \mathbf{H}_{41}^{(3)} + \mathbf{H}_{50}^{(3)}, \quad \mathbf{H}^{(4)} = \mathbf{H}_{42}^{(4)} + \mathbf{H}_{51}^{(4)} + \mathbf{H}_{60}^{(4)}, \end{aligned} \quad (18)$$

здесь первый \mathbf{H}_{20} является оператором Гамильтона для колебаний молекул в приближении гармонических осцилляторов и совпадает с \mathbf{H}_0 . Оператор \mathbf{H}_{02} есть гамильтониан вращательного движения молекулы в приближении жесткого ротатора.

Вклад в возмущения первого порядка $\mathbf{H}^{(1)}$ равен сумме трех членов: $\mathbf{H}_{12}^{(1)}$ есть операторное выражение, связанное с зависимостью тензора μ от колебаний, следовательно, определяющее центробежное искажение при нормальных колебаниях молекул; $\mathbf{H}_{21}^{(1)}$ - член, позволяющий оценить вклад за счет кориолисового взаимодействия, $\mathbf{H}_{30}^{(1)}$ - кубический вклад в ангармоническую потенциальную энергию.

Возмущения второго порядка $\mathbf{H}^{(2)}$ определяют члены, только два из которых представляют диагональные элементы: $\mathbf{H}_{22}^{(2)}$ - это операторное выражение, которое описывает квадратичную зависимость тензора μ от колебаний; $\mathbf{H}_{40}^{(2)}$ - вклад четвертой степени в ангармонический потенциал. Кроме этого при определении колебательно-вращательной энергии во втором порядке теории возмущений появляется дополнительный член $\mathbf{H}_{04}^{(2)}$ за счет деформации молекулы под действием центробежных сил. Подробный анализ вкладов в возмущенный колебательно-вращательный гамильтониан более высокого порядка содержится в [9,10]. Явные выражения членов преобразованного колебательно-вращательного гамильтониана по схеме (18) приведены в [10]. Таким образом, преобразованный колебательно-вращательный гамильтониан представляется сходящимся степенным рядом

$$\mathbf{H}(\varkappa) = \mathbf{H}^{(0)} + \varkappa \mathbf{H}^{(1)} + \varkappa^2 \mathbf{H}^{(2)} + \varkappa^3 \mathbf{H}^{(3)} + \dots, \quad (19)$$

здесь \varkappa - параметр малости теории возмущений, вклады n -го порядка $\mathbf{H}^{(n)}$ определяются схемой (18).

Применим основные результаты метода преобразования соответственных подпространств и собственных векторов аналитической теории возмущений линейных операторов к эффективному колебательно-вращательному гамильтониану (19). Отметим, что впервые метод построения трансформирующей функции и использование процесса редукции для возмущенного эффективного колебательно-вращательного гамильтониана $\mathbf{H}(\varkappa)$ (19) были предложены и применены в [6]. На основании соотношений (9) можно утверждать, что существуют взаимно однозначные преобразования между волновыми функциями $\{\Psi_k, k=1,2,\dots,3N-6\}$ гамильтониана гармонических осцилляторов \mathbf{H}_{20} и волновыми функциями $\{\Psi_k(\varkappa) \quad k=1,2,\dots,3N-6\}$ эффективного колебательно-вращательного гамильтониана $\mathbf{H}(\varkappa)$ (19). Они осуществляются через операторную функцию $W_v(\varkappa)$, построенную теперь для $\mathbf{H}(\varkappa)$, согласно соотношениям

$$\Psi_k(\varkappa) = W_v(\varkappa) \Psi_k, \quad k=1,2,\dots,3N-6. \quad (20)$$

Выражения для вкладов в возмущенные волновые функции колебательно-вращательного гамильтониана определяются через коэффициенты ряда (9), полученные в [6], следующим образом:

$$\Psi_k^{(1)} = W_v^{(1)} \Psi_k = -\mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} P \Psi_k \quad (21)$$

$$\Psi_k^{(2)} = W_v^{(2)} \Psi_k = (-\mathbf{S}\mathbf{H}^{(2)} P + \mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} P - \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(1)} P - \frac{1}{2} P \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} P) \Psi_k, \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Psi_k^{(3)} = W_v^{(3)} \Psi_k = & (-\mathbf{S}\mathbf{H}^{(3)} P + \mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}\mathbf{H}^{(2)} P + \mathbf{S}\mathbf{H}^{(2)} \mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} P - \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(2)} P - \\ & - \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(2)} P \mathbf{H}^{(1)} P + \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(1)} P + \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(1)} P - \mathbf{S}^3 \mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(1)} P + \\ & + \frac{1}{3} (P \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} P - P \mathbf{H}^{(2)} \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} P - P \mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}^3 \mathbf{H}^{(1)} P) + \\ & + \frac{2}{3} (\mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} P + P \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}\mathbf{H}^{(1)} P - \\ & - P \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}^2 \mathbf{H}^{(2)} P - P \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{S}^3 \mathbf{H}^{(1)} P \mathbf{H}^{(1)} P)) \Psi_k. \end{aligned} \quad (23)$$

Выражение, определяющее аналитические возмущения энергии колебательных состояний многоатомных молекул, получается на основании формулы (14) равным

$$E(\varkappa) = \text{tr} Z_v(\varkappa) \mathbf{H}(\varkappa) W_v(\varkappa). \quad (24)$$

После подстановки в (24) аналитических представлений колебательно-вращательного гамильтониана $\mathbf{H}(\varkappa)$ (19) с элементами, определенными по схеме (18), операторных функций $W_v(\varkappa)$ и $Z_v(\varkappa)$ с коэффициентами разложения из [6] и объединения членов возмущений при одинаковых степенях параметра \varkappa получаем аналитическое разложение энергии $E(\varkappa)$ возбужденных колебательных состояний молекул. Энергия невозмущенных колебательных состояний запишется в операторной форме через след согласно формуле: $E_0 = \text{tr}(P \mathbf{H}_{20} P)$.

Вклад в энергию колебательных состояний, соответствующий возмущению первого порядка, равен

$$E_1 = \text{tr}(P \mathbf{H}^{(1)} P + P \mathbf{H}_{20} W_v^{(1)} + Z_v^{(1)} \mathbf{H}_{20} P). \quad (25)$$

Возмущение энергии второго порядка определяется выражением

$$E_2 = \text{tr}(P \mathbf{H}^{(2)} P + Z_v^{(2)} \mathbf{H}_{20} P + P \mathbf{H}_{20} W_v^{(2)} + Z_v^{(1)} \mathbf{H}^{(1)} P + Z_v^{(1)} \mathbf{H}_{20} W_v^{(1)} + P \mathbf{H}^{(1)} W_v^{(1)}). \quad (26)$$

Для третьего порядка вклад в возмущение энергии, определяемый колебательно-вращательным взаимодействием, имеет вид

$$E_3 = \text{tr}(P \mathbf{H}^{(3)} P + Z_v^{(1)} \mathbf{H}^{(2)} P + Z_v^{(2)} \mathbf{H}^{(1)} P + Z_v^{(3)} \mathbf{H}_{20} P + Z_v^{(1)} \mathbf{H}^{(1)} W_v^{(1)} + P \mathbf{H}_{20} W_v^{(3)} +$$

$$+ Z_v^{(2)} \mathbf{H}_{20} W_v^{(1)} + Z_v^{(1)} \mathbf{H}_{20} W_v^{(2)} + P \mathbf{H}^{(1)} W_v^{(2)} + P \mathbf{H}^{(2)} W_v^{(1)}). \quad (27)$$

Следующий возмущенный член четвертого порядка в колебательную энергию получился равным

$$E_4 = \text{tr}(P \mathbf{H}^{(4)} P + P \mathbf{H}^{(3)} W_v^{(1)} + P \mathbf{H}^{(2)} W_v^{(2)} + P \mathbf{H}^{(1)} W_v^{(3)} + Z_v^{(1)} \mathbf{H}_{20} W_v^{(3)} + Z_v^{(1)} \mathbf{H}^{(1)} W_v^{(2)} + Z_v^{(1)} \mathbf{H}^{(2)} W_v^{(1)} + Z_v^{(1)} \mathbf{H}^{(3)} P + Z_v^{(2)} \mathbf{H}_{20} W_v^{(2)} + Z_v^{(2)} \mathbf{H}^{(1)} W_v^{(1)} + Z_v^{(2)} \mathbf{H}^{(2)} P + Z_v^{(3)} \mathbf{H}_{20} W_v^{(1)} + Z_v^{(3)} \mathbf{H}^{(1)} P + Z_v^{(4)} \mathbf{H}_{20} P + P \mathbf{H}_{20} W^{(4)}). \quad (28)$$

Предложенный метод может применяться для определения возмущенных волновых функций и уровней энергии, возбужденных колебательно-вращательных состояний до любого достаточно высокого n -го порядка теории возмущений.

Заключение

Основные теоретические результаты выполненных исследований состоят в получении строгих доказательств существования аналитических представлений возмущенных волновых функций и уровней энергии колебательно-вращательного гамильтониана. Предложен метод определения вкладов возмущений с использованием преобразования подобия проекторов для собственных волновых функций (20) и процесса редукции для соответствующих вкладов в уровни энергии (24). Получены формулы, определяющие явные выражения членов в аналитические представления волновых функций (21) - (23) и значения энергии (25) - (28) возбужденных колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул. Результаты выполненных теоретических исследований показывают, что аналитическая модель возбужденных колебательных состояний, определяемых колебательно-вращательными взаимодействиями, позволяет описать особенности, наблюдаемые в достаточно тонких эффектах спектроскопического эксперимента.

Список литературы

1. Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Атомная и молекулярная спектроскопия: коллективная моногр. Т.2./ под ред. Е. А.Виноградова, Л. Н. Синицы. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН. 2009. – 488 с.
2. Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул / В. С. Летохов, Е. А. Рябов, А. А. Макаров и др. – М.: Наука, 1990. 278 с.
3. Ландау Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989. 768 с.
4. Като Т. Теория возмущений линейных операторов. М.: Мир, 1972. 740 с.
5. Рисс Ф., Секенфальви-Надь Б. Лекции по функциональному анализу: пер. с франц. М.: Мир, 1979. 590 с.
6. Гавва С. П. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 4. С. 533-536.
7. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ. 1960. 357 с.
8. Watson J. K. G. // Molecular Physics. 1968. V. 15. P. 479-490.
9. Aliev M. R., Watson J. K. G. // Journal Molecules Spectroscopic. 1976. V. 61. P. 29-52.
10. Amat G., Nielsen Н. Н., Torrago G. Rotation-vibration of Polyatomic Molecules. New-York: M. Dekker. Inc., 1971. 520 p.

Моделирование структуры и спектров продуктов гидролиза зарина

М.А.Эрман, П.М. Элькин, С.И.Татаринов, А.С.Кладиева

В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний продукта гидролиза зарина – изопротилметилфосфоновой кислоты (ИМРА).

Введение

Одним из способов ликвидации известного химического и биологически активного соединения зарина (*GB-agent*) является гидролиз.

На первой стадии этого технологического процесса зарин превращается в изопропилметилфосфоновую кислоту (ИМРА). На второй ИМРА разлагается на 2-пропанол и метилфосфоновую кислоту (МРА). За подробностями отсылаем к работе [1], где рассматривается возможность спектральной идентификации продуктов гидролиза в технологическим процессом ликвидации G-agents (зарин, зоман, циклозарин). Приведенные в работе [1] спектрограммы ИМРА и МРА в диапазоне 400-1600 см⁻¹, предварительная экспериментальная интерпретация ряда сильных по интенсивности полос в колебательном спектре соединений дают основание говорить о реальности такого проекта. Однако, как это принято в колебательной спектроскопии [2], достоверность экспериментальной интерпретации спектра соединений нуждается в ее теоретическом обосновании.

Осуществить такой расчет в рамках классического подхода [2] затруднено, поскольку для фосфорорганических соединений решение обратных колебательных задач, позволяющих оценить гармонические силовые постоянные, не обладает достаточной степенью надежности [3].

Теоретическую интерпретацию колебательного спектра зарина и продуктов его распада можно на основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала и конформационных свойств соединений. Для фосфорорганических соединений, в том числе и для ряда G-agents, предварительные результаты таких исследований представлены, к примеру, в публикациях [4-7].

В данном сообщении приводятся результаты модельных расчетов –структуры и колебательного спектра ИМРА в рамках метода функционала плотности DFT/В3LYP [8]

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний ИМРА

Используемое модельное квантовое уравнение для описания молекулярных колебаний во втором порядке теории возмущения имеет вид [9]

$$2H^{(v)} = \nu_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt}Q^sQ^rQ^t + F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (1)$$

Решение уравнения (1) методами теории возмущения при отсутствии ангармонических резонансов приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний

$$E^{(v)} = \nu_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

В соотношениях [(1)-(2) ν_s частоты гармонических колебаний (в см⁻¹); Q^a безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные. Границы применимости соотношения (1) рассмотрены в работе [10].

Исходные конформационные модели ИМРА (Рис.1) задавались значениями двугранных углов между плоскостью мостика C₁O₂P₃ и парафиновым и токсичным фрагментами. Оптимизация геометрии приводит, как и в случае зарина, к трем конформационным моделям. Значения подобных валентных и двугранных углов конформеров зарина и ИМРА сопоставлены в табл.1. Значение валентного угла A_{РОН} в ИМРА лежит в диапазоне 108.5-110.7°. Двугранные углы, определяющие фрагмент РОН для конформеров, принимают значения: D(2,3,4,19) = -134.4, -133.4, -125.9°; D(5,3,4,19) = -7.3, -6.6, 2.0°; D(6,3,4,19) = 120.8, 121.7, 129.6°.

Смена атомного базиса, как показано в работе [5], приводит к сдвигу расчетных значений двугранных углов не более, чем на 2.5°.

Отличие валентных углов парафинового фрагмента ИМРА от тетраэдрических значений не превышает 3.5°. Этот факт имеет место и для зарина.

Для длин валентных связей оптимизация геометрии ИМРА приводит к следующим значениям (в Å): R_{CC} = 1.52, R_{CH} = 1.09-1.10, R_{CO} = 1.46-1.47, R_{OP} = 1.61, R_{P=O} = 1.49, R_{PO} = 1.63-1.64, R_{PC} = 1.80-1.81. Отличие от соответствующих значений в зарине не превышает 0.02 Å.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний конформеров зарина и IMPA представлены в табл.2,3. Из рассмотрения исключены валентные, деформационные и крутильные колебания метильных групп (CH_3) парафинового остова. Эти колебания хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами и совпадают с экспериментальными данными из монографии [2]. Расчетные значения частот крутильных колебаний парафинового и токсичного фрагментов относительно связей мостика попадают в диапазон ниже 100 см^{-1} . Ввиду низкой интенсивности в ИК и КР спектрах они не представляют интереса для задач идентификации соединений, однако дают основание утверждать, что к приближению свободного вращения, принятого в классическом подходе при интерпретации низкочастотных колебаний, связанных с внутренним вращением, следует относиться критически.

Поскольку молекула IMPA получается заменой атома фтора в зарине на фрагмент OH, то наряду с ожидаемым изменением спектра фундаментальных колебаний токсичного фрагмента появятся три полосы, интерпретируемые как валентное колебание связи OH (ν_{OH}), деформационное колебание валентного угла POH (β_{POH}), неплоское деформационное колебание типа ρ (ρ_{OH}) [2] (выход связи OH из плоскости OPO).

Первое колебание лежит в диапазоне $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$, соответствующие этому колебанию ИК и КР полосы интенсивны, что характерно для кислот [2], и может служить надежным идентификационным признаком присутствия различных конформеров IMPA. К сожалению, в работе [1] экспериментальные данные для указанного спектрального диапазона не приводятся.

Для идентификации продуктов гидролиза можно использовать сильную по интенсивности в спектре ИК полосу, интерпретируемую как валентное колебание двойной связи $\text{PO}(\text{Q}_{\text{P=O}})$. В зарине эта полоса $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$. В IMPA смещается в низкочастотную область на величину $\sim 50 \text{ см}^{-1}$.

Деформационное колебание валентного угла POH (β_{POH}) попадает в диапазон $980\text{-}1030 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектре полоса этого колебания обладает средней интенсивностью, но ее использование в качестве идентификационного признака затруднено, поскольку в диапазоне $960\text{-}980 \text{ см}^{-1}$ проявляется на порядок более сильная по интенсивности ИК полоса, интерпретируемая как валентные колебания связей мостика $\text{COP}(\text{Q}_{\text{CO}}, \text{Q}_{\text{OP}})$. Эта полоса наблюдается и в спектре зарина. КР полосы в этом диапазоне имеют слабую интенсивность, что подтверждается теоретическим расчетом (Табл.2,3). Для спектральной идентификации соединений они не представляют интереса.

Неплоское деформационное колебание связи OH (ρ_{OH}) для всех конформеров IMPA следует считать характеристическим по частоте и интенсивности (полосы $\sim 190 \text{ см}^{-1}$ и 300 см^{-1}). Но указанный диапазон экспериментально не представлен на спектрограммах в исследованиях [1,11,12].

Из результатов модельных расчетов зарина и IMPA следует, что заметной интенсивностью в КР спектрах молекул обладают лишь полосы в диапазоне $\sim 670\text{-}700 \text{ см}^{-1}$, интерпретируемое как валентные колебания связей $\text{PC}(\text{Q}_{\text{PC}})$ и $\text{CO}(\text{Q}_{\text{CO}})$. Эксперимент это подтверждает.

Интенсивные в спектрах ИК три полосы в диапазоне $\sim 670\text{-}810 \text{ см}^{-1}$ характерны как для зарина, так и для IMPA. В таблицах 2,3 они интерпретированы как валентные колебания связей PX ($\text{X}=\text{O}, \text{C}, \text{F}$) токсичного фрагмента. Их использование для спектральной идентификации продуктов гидролиза, на наш взгляд, затруднено. То же самое следует сказать и о диапазоне $400\text{-}500 \text{ см}^{-1}$, полосы которого интерпретированы как деформационные колебания ($\beta_{\text{P}}, \alpha_{\text{P}}$) валентных углов с центральным атомом фосфора.

Интересным представляется результат модельного расчета для деформационных колебаний связей СН метильной группы (β_{PCH}) токсичного фрагмента ($890\text{-}950 \text{ см}^{-1}$). Имеет место смещение полос в низкочастотную область на величину $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ при переходе от зарина к IMPA. Интенсивности в ИК спектрах тоже меняется.

Заключение

Проведенный численный эксперимент, полученные результаты анализа геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала зарина и ИМРА дают основание предполагать, что используемая методика позволяет осуществить теоретическую интерпретацию соединений группы G-agents и продуктов их гидролиза.

Список литературы

1. Inscore F. // SPIE. 2004. V. 5585 С.46-52
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А, Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. - М., Наука, 1970, 559 с.
3. Мясоедов Б.Ф., Грибов Л.А., Павлюченко А.И. // Журнал структурной химии. 2006. Т.47. №1. С.449-456.
4. Элькин М.Д., Колесникова О.В. // Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2006. Т. 20. №7. С.8-16
5. Элькин М.Д., Колесникова О.В., Гречухина О.Н. // Вестник СГТУ. 2008. №2. Выпуск 1. С.105-112.
6. Кладиева А.С., Эрман М.А., Элькин П.М. // Проблемы оптической физики и биофотоники. Материалы 13-ой международной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, Саратов, 2009, С.143-146.
7. Элькин М.Д., Кладиева А.С., Гордеев И.И. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2009. Т.8. №4. С.39-45.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and auth. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2003.
9. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров, Ленинград, изд-во ЛГУ 1983, 324 с.
10. Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского госуниверситета. Новая серия. Физика. 2009. Т.9. №1. С.24-30.
11. Braue Ernest H., Jr. FT-IR //Applied Spectrosc. 1990. V. 44. N.9. P. 1513-1520
12. Infrared-Spectrometry Organisation for the prohibition of chemical weapons. 2001, Cert. No DB/007.
13. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. //Журнал Физической Химии. 2007. Т.81. №4 680-689.

Таблица 1. Вычисленные значения валентных и двухгранных углов конформеров зарина и ИМРА

Углы (°)	Зарин			ИМРА		
	K1	K2	K3	K1	K2	K3
A(1,2,3)	121.6	121.8	126.3	121.8	125.9	122.2
A(2,3,4)	103.1	103.9	104.6	102.2	102.4	102.7
A(2,3,5)	117.5	116.8	117.2	117.5	118.1	116.9
A(2,3,6)	100.5	100.5	100.2	102.7	102.5	102.9
A(4,3,6)	104.8	104.3	103.2	102.0	101.5	101.5
A(5,3,6)	117.3	117.7	117.8	118.5	118.2	118.7
D(1,2,3,4)	71.8	79.2	89.0	-83.9	-92.1	-91.6
D(1,2,3,5)	-51.6	-44.4	-35.7	38.6	31.1	31.3
D(1,2,3,6)	179.9	-173.0	-164.4	170.7	162.9	163.3
D(10,1,2,3)	88.3	134.3	-52.9	146.9	54.6	90.4
D(14,1,2,3)	-148.4	-102.8	74.6	-89.8	-72.8	-146.7
D(18,1,2,3)	-31.2	16.8	-169.2	29.3	171.0	-29.0

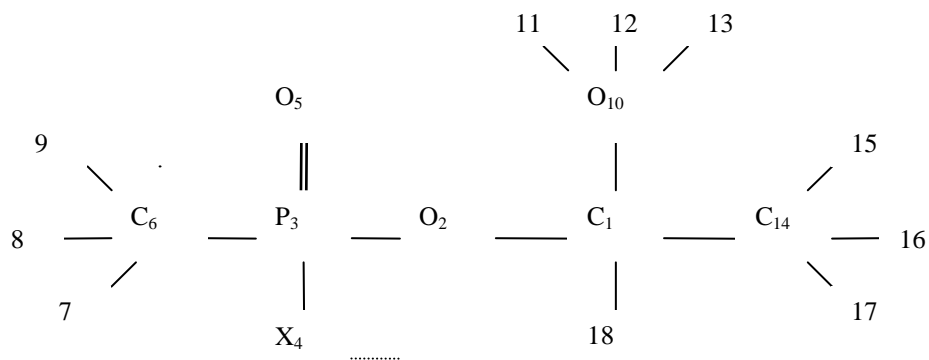


Рис. 1. Молекулярные модели зарина (X=F) и ИМРА(X=O₄-H₁₉)

Таблица 2. Интерпретация колебательного спектра зарина

Форма колеб	Минимум				Максимум			
	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
αch_3	1462	1421	4,60	7,49	1463	1429	4,92	8,37
αch_3	1460	1419	8,14	10,0	1460	1422	8,40	10,6
βoch	1385	1357	8,77	3,89	1395	1361	14,9	10,9
βpch	1355	1324	45,9	0,52	1356	1325	48,2	0,71
$\text{Qp}=\text{o}$	1292	1274	170	4,75	1299	1282	193	5,94
Qco, Qop	990	958	409	3,53	1001	969	555	5,72
βpch	947	926	53,7	0,52	949	929	80,4	0,68
βpch	927	909	25,9	2,01	928	912	31,4	2,54
Qpf, Qpc	811	796	120	2,21	814	800	124	2,55
Qpf, Qpc	756	744	24,6	2,14	760	745	34,9	2,76
Qpc, Qco	674	662	22,0	20,0	714	701	29,2	21,4
βorf	497	491	17,6	3,24	560	562	35,1	5,70
βocc	463	461	12,5	0,61	480	468	30,9	1,20
βoro	419	418	9,72	1,75	437	433	25,5	2,52
αcro	338	325	2,31	1,03	369	364	12,8	1,37
βocc	308	307	0,69	0,44	330	326	4,02	1,11
αfrc	261	226	0,39	0,13	273	264	2,27	1,22
βorc	240	240	0,19	0,20	242	242	2,57	1,44
βcop	132	133	10,0	0,49	142	150	11,3	0,59

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в Км/Моль , в спектрах КР в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

Таблица 3 Интерпретация колебательного спектра ИМРА

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$ [1]	Минимум			Максимум		
		$\nu_{\text{м}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{м}}$	ИК	КР
ρ_{OH}	-	3565	86.9	59	3642	118	73
β''	1420	1416	3.90	5.1	1447	5.10	14
β''	1390	1413	5.10	6.1	1444	6.90	17
β''	1359	1307	32.8	0.5	1336	41.3	1.6
$\beta_{\text{РОН}}, \text{Qp}=\text{o}$	-	1211	191	3.0	1245	251	9.8
$\beta, \beta\text{c}$	1179	1165	2.10	0.7	1183	15.8	2.3
$\text{Qcc}, \beta, \beta\text{c}$	1143	1124	6.80	2.6	1138	92.4	3.9
$\beta, \beta\text{c}1$	1104	1096	38.7	2.0	1136	144	4.1
$\beta_{\text{РОН}}$	1006	988	45.5	2.5	1030	66.4	4.0
Qco, Qop	-	959	303	4.1	982	458	6.7
β''	938	915	92.2	0.2	931	128	1.6
β''	880	891	32.7	1.1	906	47.9	3.8
Qcc	-	844	8.10	5.7	871	39.7	7.9
Qpo, γ	782	801	142	1.7	824	187	3.2
Qpc, Qco	728	736	27.4	3.3	748	40.2	4.9
$\gamma, \text{Qpc}, \text{Qco}$	-	647	15.4	22	702	19.1	25
$\beta\text{p}, \gamma, \gamma\text{c}1$	510	481	15.7	2.1	550	37.4	6.4
$\gamma\text{c}1, \beta\text{p}$	-	456	5.00	0.7	473	28.6	2.0
$\alpha\text{p}, \text{R}_{\text{OH}}$	421	406	16.6	1.6	427	29.6	3.0
$\alpha\text{p}, \gamma\text{c}1$	-	377	14.1	1.0	383	38.1	2.4
$\gamma\text{c}1$	-	341	7.30	0.8	356	45.6	1.7
$\text{R}_{\text{OH}},$	-	312	1.30	0.2	327	30.2	3.2
$\text{R}_{\text{OH}}, \alpha\text{p}$	-	298	32.1	0.7	308	54.9	2.70
βorc	-	243	0.00	0.1	251	5.3	2.20
$\text{R}_{\text{OH}}, \alpha\text{p}$	-	184	14.8	0.4	207	28.3	1.30
ххср	-	163	0.50	0.1	175	24.2	0.3
γ	-	127	2.80	0.5	144	7.3	0.8

Учет ангармонизма в модельных расчетах колебательных состояний многоатомных молекул

Е.А.Эрман, М.Д.Элькин, А.П.Смирнов, О.В. Колесникова

Предложена методика учета кубических и квартичных параметров адиабатического потенциала в модельных расчетах колебательных состояний многоатомных молекул.

Введение

В теоретической спектроскопии и молекулярном моделировании ангармоническое смещение полос в колебательных спектрах многоатомных молекул принято осуществлять следующими методами: введением спектроскопических масс атомов и длин валентных связей [1], использованием масштабирующих соотношений [2], решением колебательной задачи в рамках теории возмущения [3].

Первый метод применяется при решении задачи о молекулярных колебаниях в рамках классического подхода [1], достоинства и недостатки которого подробно изложены в диссертации [4].

Второй метод использует результаты расчета гармонических силовых постоянных и частот нормальных колебаний методами квантовой механики молекул. За подробностями отсылаем к диссертации [5]. Отметим, что при отсутствии ангармонических резонансов и первый, и второй метод дают сравнимые результаты.

Третий подход связан с модельными расчетами ангармонических (кубических и квартичных) силовых постоянных (параметров адиабатического потенциала) в рамках неэмпирических квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений. Основной проблемой такого подхода является выбор метода расчета и атомного базиса. Доминирующим следует признать метод функционала плотности DFT/b3LYP [6]. Рекомендации по выбору базиса в периодической литературе исследователи зачастую связывают с исследуемым классом соединений.

В предсказательных расчетах колебательных состояний многоатомных молекул различных классов возникает необходимость проведения модельных расчетов в различных базисах. Сошлемся, для примера, на диссертации [7-9].

Выбор базиса (от 6-31G(d) до 6-311++G(d,p)) практически не влияет на результаты оптимизации геометрических параметров. Расхождение для вычисленных в гармоническом приближении частот фундаментальных колебаний может достигать $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ и касается, как правило, валентных колебаний связей СН, ОН, NH, РН. Ясно, что операция масштабирования проблемы не решает, если не привязывать параметры масштабирования к базису.

Результаты численного эксперимента, представленного в диссертациях [7-9], дают основание сделать вывод о предпочтительности базисов 6-311G(d,p) – 6-311++G(d,p). Учет диффузионных эффектов базиса (+,++) принципиального значения не имеет.

Сказанное в предыдущем абзаце справедливо при отсутствии ангармонических резонансов (резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона [3]). В противном случае расхождение резонирующих состояний определяет энергетическая щель между ними и соответствующие ангармонические параметры адиабатического потенциала, значения которых зависят от базиса неэмпирического расчета. Поэтому нередко имеет место различная интерпретация результатов модельных расчетов колебательных состояний многоатомных молекул при наличии ангармонических резонансов. Как правило, это касается высокочастотной области колебательного спектра. В качестве примера, сошлемся на публикации, связанные с интерпретацией колебательных спектров простейших представителей класса карбоновых кислот – димеров муравьиной кислоты [10-12]. Наличие межмолекулярного взаимодействия (механизм – водородная связь) между карбоксильными фрагментами СООН мономеров приводит к тому, что частоты валентных

колебаний связей ОН попадают в диапазон, где проявляются валентные колебания связей СН. Вопрос об интерпретации сильных по интенсивности колебательных полос в диапазоне 2700 – 3150 см⁻¹ открыт. В известной монографии [1] сильная по интенсивности в ИК спектре полоса 3110 см⁻¹ интерпретирована как валентное колебание связи ОН. В работе [10] предлагается полоса 2688 см⁻¹. В более поздней работе этих же авторов [11] для димеров (НСООН)₂ и (ДСООН)₂ частоты валентных колебаний связей ОД и ОН оцениваются как 2960 см⁻¹ и 3098 см⁻¹ соответственно. В публикациях и [12] предлагается полоса 3000 см⁻¹. Это данные по ИК спектрам для газовой фазы соединения. Для эксперимента в аргоновой матрице авторы работы [12] оценивают частоты валентных колебаний связи ОН в димере (НСООН)₂ как 2802 см⁻¹ для КР спектра и 3076 см⁻¹ для спектра ИК.

В данной работе предлагается методика оценки ангармонического смещения колебательных полос, связанная с анализом результатов модельных расчетов параметров адиабатического потенциала при наличии или отсутствии ангармонических резонансов, исходные положения которой представлены в публикациях [13,14].

Ангармоническая модель молекулярных колебаний

Будем исходить из следующего модельного квантового уравнения для колебательной подсистемы молекулы

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + 1/3F_{srt}Q^sQ^rQ^t + 1/12F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (1)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний (в см⁻¹); Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные. (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы). Первое слагаемое в уравнении (1) описывает гармонические колебания многоатомной молекулы, оставшиеся определяют влияние ангармонизма.

В отличие от квантового уравнения для ядерной подсистемы многоатомной молекулы, полученного в рамках адиабатического приближения [3], уравнение (1) не содержит слагаемые, определяющие колебательно-вращательное взаимодействие (кориолисово взаимодействие). Для многоатомных молекул такое упрощение является физически обоснованным [1].

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [15]

$$E^V = v_s(V_s + 1/2) + \chi_{sr}(V_s + 1/2)(V_r + 1/2) \quad (2)$$

Здесь V_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Второе слагаемое в выражении (2) позволяет оценить ангармоническое смещение фундаментальных частот колебаний при отсутствии ангармонических резонансов. Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = 1/2\chi_{sr}$

Для получения явных выражений ангармонических постоянных χ_{sr} воспользуемся обычной схемой теории возмущения [20]

$$\Delta E_V = \langle V | \Delta E | V \rangle + \langle V | \Delta E | V' \rangle \langle V' | \Delta E | V \rangle / (E_V - E_{V'}) \quad (3)$$

где ΔE – второе и третье слагаемое правой части уравнения (1), а также известным рекуррентным соотношением для волновых функций (функций Эрмита-Гаусса [3]) гармонической части уравнения (1)

$$Q^s | V_s \rangle = ((V_s + 1)/2)^{1/2} | V_s + 1 \rangle + (V_s/2)^{1/2} | V_s - 1 \rangle \quad (4)$$

Несложные алгебраические преобразования приводят к следующим соотношениям для ангармонических постоянных χ_{sr} в выражении (2)

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r)(1 - \delta_{sr}) \quad (5)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r))(1 - \delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + 1/(v_t + v_r - v_s))(1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{rt}) \quad (6)$$

Симметризация ангармонических постоянных в соотношении (6) труда не представляет.

Резонансные слагаемые в соотношениях (5) и (6) ограничивают область их использования в конкретных расчетах энергий колебательных состояний с учетом ангармонизма колебаний.

К примеру, в компьютерной технологии “Caussian” при величине энергетической щели между фундаментальными (ν_s) и обертоными ($\nu_r + \nu_t$) состояниями менее 10 см^{-1} , по умолчанию, предполагается наличие резонанса типа Ферми [17], и расхождение взаимодействующих колебательных состояний вычисляется с помощью соотношения [15]

$$2E = (\nu_s + \nu_r + \nu_t) \pm ((F_{srt})^2 (2-\delta_{rt})/8 + (\nu_s - \nu_r - \nu_t)^2)^{1/2} \quad (7)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями ν_s и ν_r снимает кватерная силовая постоянная F_{ssrr}

$$2E = (\nu_s + \nu_r) \pm ((F_{ssrr}/8)^2 + (\nu_s - \nu_r)^2)^{1/2} \quad (8)$$

Естественно, что использовать соотношение (7) имеет смысл, если абсолютное значение кубической силовой постоянной значительно превышает принятый по умолчанию ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) размер щели. В противном случае соответствующие слагаемые в формулах (5) и (6) дадут сравнимый результат.

Учет резонансного взаимодействия в технологии “Gaussian” осуществляется после операции ангармонического смещения полос, осуществляемой с помощью соотношения (2), но используя те же ангармонические силовые постоянные, что и при вычислении постоянных ангармоничности χ_{sr} . Однако в этом случае энергетическая щель между резонирующими колебательными состояниями существенно увеличивается, ангармоническое смещение, вычисленное с помощью соотношений (6) и (8), значительно уменьшается. Согласно расчетам из [7-9], их, практически, можно не учитывать. Заметим, что такой подход в технологии “Gaussian” не согласуется с принятой в теории возмущения [16] схемой учета ангармонических резонансов.

Как показали модельные расчеты [9-11], выбор базиса может существенно сказаться на значении энергетической щели ($\nu_s - \nu_r - \nu_t$) между резонирующими колебательными состояниями и выйти за принятую по умолчанию границу в 10 см^{-1} , в то время как соответствующая кубическая силовая постоянная F_{srt} не претерпевает пропорционального изменения.

В технологии “Gaussian” предусмотрена возможность изменения значения энергетической щели при решении задач учета ангармонических резонансов, поскольку критерий в 10 см^{-1} является условным. В колебательной спектроскопии принято считать [12], что в предсказательных расчетах колебательных состояний сложных молекулярных соединений следует пользоваться теми компьютерными технологиями, численные методы которых способны обеспечить точность совпадения с экспериментом $\sim 10 \text{ см}^{-1}$.

Для высокочастотной области колебательного спектра, где проявляются валентные колебания связей СН, ОН, NH, РН, резонансное взаимодействие определяется недиагональными (χ_{sr}) элементами матрицы ангармонических постоянных. Смена базиса расчета приводит к расхождению вычисленных значений частот указанных валентных колебаний. в гармоническом приближении до величины $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Отсюда и различные оценки ангармонического смещения полос, интерпретированных как валентные колебания связей СН, ОН, NH, РН. Расчетные значения частот деформационных колебаний этих же связей располагаются в диапазоне ниже 1600 см^{-1} и при смене базиса смещение их расчетных значений существенно меньше.

В качестве иллюстрации сказанного сопоставим результаты модельных расчетов параметров адиабатического потенциала и колебательных состояний мономера и димера муравьиной кислоты в двух различных базисах (Табл.1-4).

Из таблицы 1 следует, что выбор базиса на интерпретацию фундаментальных колебательных состояний мономера муравьиной кислоты не влияет, однако предпочтение

следует отдать базису $6-311+G(d,p)$. Учет ангармонического смещения приводит к лучшему согласию с экспериментальными данными.

Согласно результатам расчета колебательных состояний в гармоническом приближении (ν_2) резонансное взаимодействие (Ферми резонанс) по умолчанию (щель $> 10 \text{ см}^{-1}$) имеет место для состояний ν_4 и $2\nu_9$ первых двух базисов ($F_{994} = 103$ и 98 см^{-1}). Заметим, что для таких ситуаций в технологии [6] используется следующий алгоритм: первоначально по формуле (2) рассчитывается положение резонирующих состояний с учетом ангармонического смещения, затем решается вариационная задача для всей совокупности резонирующих состояний. Для мономера муравьиной кислоты таких состояний два, что приводит к соотношению (7). При этом в качестве возмущения используются соответствующие ангармонические силовые постоянные. В нашем примере это F_{994} . С таким подходом в использовании теории возмущения трудно согласиться. На наш взгляд первый шаг алгоритма исключает второй. В случае мономера муравьиной кислоты слагаемое $1/8(F_{994})^2/(\nu_4-2\nu_9)$ в выражении (2) порядка тех же 10 см^{-1} .

Таблица 2 иллюстрирует влияние базиса на значения кубических и квартичных силовых постоянных. Если учесть, что в формулах (5) и (6) учтены коэффициенты для этих постоянных из соотношения (1), то различие между соответствующими ангармоническими силовыми постоянными практически укладывается в интервал $\pm 10 \text{ см}^{-1}$. Объяснить такой результат численного эксперимента в мономере муравьиной кислоты можно тем, что фундаментальные колебательные состояния разделены значительной энергетической щелью. Особенно это касается высокочастотной области колебательного спектра, где и проявляется ангармонизм колебаний. Отметим также, что сохраняется и качественная оценка интенсивностей полос [8].

Следует иметь в виду, что для сравнения ангармонических силовых постоянных в разных базисах следует использовать общую систему колебательных координат. Если система естественных колебательных координат общая, то связь между нормальными координатами в разных базисах будет определяться матрицами форм колебаний.

Для димера муравьиной кислоты ситуация иная. Согласно таблице (3), влияние базиса заметно сказывается на расчетных значениях частот валентных колебаний связей ОН. Расхождение достигает $\sim 200 \text{ см}^{-1}$. Это связано с тем, что резко сокращается энергетическая щель между состояниями, интерпретированными как валентные колебания связей ОН СН, что сказывается на расчетных значениях ангармонических силовых постоянных. Таблица 4 наглядно этот факт иллюстрирует. Для базиса $6-31G(d)$ указанное расхождение составляет $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, что и сказывается, в первую очередь, на квартичной силовой постоянной F_{2211} . Как следует из таблицы 3, предпочтение следует отдать базису $6-311+G(d,p)$. Это совпадает с выводами работы [8], где дана полная интерпретация колебательного спектра циклического димера муравьиной кислоты, однако вопрос о частоте полносимметричного валентного колебания связи ОН остался открытым. Сопоставление экспериментальных данных для димера муравьиной кислоты в газовой фазе и результатов численного эксперимента, представленные таблице 3 дают основание считать вопрос закрытым.

Выводы

Результаты проведенного исследования позволяют сделать вывод о возможности предсказательных расчетов соединений, содержащих карбоксильные фрагменты. Показано, что основным критерием выбора базиса расчета является пренебрежение кубическими и квартичными силовыми постоянными, связывающие валентные колебания связей ОН и СН. Предложена схема учета ангармонического смещения частот, основанная на использовании ангармонической колебательной модели многоатомной молекулы.

Таблица 1. Влияние базиса на интерпретацию фундаментальных колебаний мономера муравьиной кислоты

Форма колеб	V _{экс} [1]	6-31G(d)					6-311+G(d,p)				
		v _Г	v _М	v _{анг}	ИК	КР	v _Г	v _М	v _{анг}	ИК	КР
q _{ОН}	3570	3664	3484	3456	40.4	77.2	3736	3550	3535	62.3	76.4
q _{СН}	2943	3085	2948	2918	54.0	104	3054	2919	2887	43.8	123
Q _{C=O}	1770	1856	1792	1821	315	5.65	1817	1756	1783	400	10.5
β _{ОСН} , β _{СОСН}	1387	1423	1380	1401	4.44	9.98	1404	1361	1384	2.36	6.69
β _{СОСН} , β _{ОСН}	1229,	1327	1287	1272	9.03	0.77	1294	1256	1227	9.12	1.11
Q _{СО} , β _{СОСН}	1105	1148	1116	1118	237	2.10	1127	1096	1094	277	2.40
γ _{СОСО}	625	627	612	621	49.6	4.23	630	615	623	44.3	3.80
ρ _{СН}	1033	1055	1026	1034	0.93	2.40	1053	1024	1032	2.51	1.57
ρ _{ОН}	638	710	692	673	153	2.30	680	663	637	159	0.70

Таблица 2. Влияние базиса на вычисленные значения кубических (F_{srt}) и квартичных (F_{srtv}) силовых постоянных мономера муравьиной кислоты

Индексы			6-31	6-311+	Индексы			6-31	6-311+	Индексы				6-31	6-311+
s	r	t	G(d)	G(d,p)	s	r	t	G(d)	G(d,p)	s	r	t	v	G(d)	G(d,p)
1	1	1	2563	2561	6	6	1	-325	-318	1	1	1	1	1523	1492
3	3	3	538	558	6	6	6	261	289	5	5	1	1	-353	-402
5	5	1	-249	-306	7	5	1	-260	-284	6	6	1	1	-327	-311
5	5	5	194	223	7	6	1	267	266	7	7	1	1	-231	-229
6	4	1	-143	-148	7	7	1	-242	-242	9	9	1	1	-1442	-1526
6	5	1	315	342	9	9	1	-1517	-1666	9	9	9	9	1880	2176

Таблица 3. Влияние базиса на интерпретацию фундаментальных колебаний димера муравьиной кислоты

N/N	Тип сим	Форма колеб	V _{экс} [1]	6-31G(d)				6-311+G(d,p)			
				v _Г	v _М	v _{анг}	КР/ИК	v _Г	v _М	v _{анг}	КР/ИК
1	AG	q _{ОН}	2802	3101	2963	2849	563	3165	3022	2834	221
2	AG	q _{СН}	2949	3113	2974	2863	6,80	3073	2936	2885	353
3	AG	Q _{C=O}	1672	1744	1686	1694	14,9	1707	1651	1661	19,7
4	AG	β _{ОСН} , β _{СОСН}	1395	1488	1442	1440	13,6	1459	1414	1412	12,8
5	AG	β _{СОСН} , β _{ОСН}	1350	1424	1380	1390	9,87	1394	1352	1359	7,08
6	AG	Q _{СО} , β _{СОСН}	1204	1271	1234	1244	7,05	1249	1213	1220	8,25
7	AG	γ _{СОСО}	676	685	668	680	7,34	684	667	679	6,39
10	AU	ρ _{СН}	1050	1098	1067	1068	55,3	1092	1062	1062	60,4
11	AU	ρ _{ОН}	917	976	950	938	209	976	950	951	210
14	BG	ρ _{СН}	1057	1075	1045	1054	6,30	1074	1044	1053	2,88
15	BG	ρ _{ОН}	919	954	929	910	0,63	951	925	908	0,45
17	BU	q _{ОН}	3000	3218	3072	2942	1899	3261	3111	2967	2156
18	BU	q _{СН}	2944	3098	2960	2915	522	3068	2932	2885	275
19	BU	Q _{C=O}	1754	1814	1752	1774	726	1774	1715	1735	879
20	BU	β _{ОСН} , β _{СОСН}	1450	1457	1412	1414	0,05	1438	1394	1394	1,34
21	BU	β _{СОСН} , β _{ОСН}	1365	1417	1373	1382	55,9	1391	1349	1356	45,1
22	BU	Q _{СО} , β _{СОСН}	1218	1271	1234	1245	325,	1252	1216	1220	374
23	BU	γ _{СОСО}	697	717	700	712	46,1	711	693	705	43,6

Таблица 4. Влияние базиса на вычисленные значения кубических (F_{srt}) и квартичных (F_{srvt}) силовых постоянных димера муравьиной кислоты

Индексы			6-31	6-311+	Индексы				6-31	6-311+
s	r	t	G(d)	G(d,p)	s	r	t	v	G(d)	G(d,p)
1	1	1	1285	2051	1	1	1	1	323	826
11	11	1	-450	-595	11	11	1	1	-208	-443
15	15	1	-552	-765	15	15	1	1	-247	-562
17	15	11	-593	-660	15	15	15	15	456	418
17	17	1	1140	1918	17	17	1	1	362	816
					17	17	17	17	740	766

Список литературы

1. Свездлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 550 с.
2. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. // Жур. Физ. Химии. 2007. Т.81. №4. С. 680-689.
3. Nielsen H.H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared. // Handbook der Physik. 1953, V.37. P.173-313.
4. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений Дис.докт. физ.мат. наук, Саратов, 1983, 336с.
5. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул Дисс. Докт.физ.-мат.наук. Саратов, 2004
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Revision B.03. 2003. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
7. Джалмухамбетова Е.А. Моделирование адиабатических потенциалов циклических и полициклических соединений. Дис.канд. физ.мат. наук, Астрахань, 2008, 156с.
8. Гречухина О.Н. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот. Дис.канд. физ.мат. наук, Астрахань, 2009, 176 с.
9. Кладиева А.С. Структурно-динамические модели фосфорсодержащих соединений . Дис.канд. физ.мат. наук, Астрахань, 2010, 148 с.
10. Bertie J.E. Michaelian K.H., Eysel N.H., Hager D. // J.Chem. Phys. 1986. V.85. N.9. P. 4779-4789.
11. Marechal Y. // J.Chem. Phys. 1987. V.87. N.11. P. 6344-6353.
12. Olbert-Majrat A. Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. // Chemical Physics Letters 2009. V.468. P. 176-183.
13. Элькин М.Д. Шальнова Т.А., Колесникова О.В. // Вестник Саратовского гос. тех.у-та. 2009. №1. Выпуск 1. С.76-81.
14. Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского Гос. ун-та. Новая серия. Физика. 2009. Т.9. №1. с.24-30.
15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул М., ИЛ. 1949, 647 с.
16. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики М. 1949, 476 с.
17. Лисица М.П., Яремко А.М. Резонанс Ферми. Киев, Наукова Думка, 1984. 250с.

Структурно-динамические модели и колебательные спектры придинкарбоксильных кислот

Е.А.Эрман, П.М.Элькин, Д.М.Нуралиева, О.Н.Гречухина, И.И.Гордеев

В рамках гибридного функционала плотности DFT/B3LYP построены структурно-динамические модели пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот.

Введение

Пиколиновая, никотиновая и изоникотиновая кислоты – соответственно α -, β -, γ СООН-замещенные пиридина (C_5H_5N) относятся к классу карбоновых кислот. Практическая значимость указанных кислот, как биологически активных соединений, стала основанием для экспериментального и теоретического анализа их колебательных (ИК и КР) спектров авторами работы [1]. Однако исследование ограничено рассмотрением спектрального диапазона $1350-1800\text{ см}^{-1}$, куда попадает лишь одна сильная по интенсивности полоса, интерпретируемая как валентное колебание связи $C=O$

карбоксильной группы. Поэтому использовать данные статьи для идентификации конформеров трех (α -, β -, γ -) изомеров пиридинкарбоксильной кислоты не представляется возможным. Это касается и приведенных в работе [2] экспериментальных данных по спектрам КР для отдельных частотных диапазонов пиколиновой и никотиновой кислот в твердом состоянии.

Известно, соединения, содержащие карбоксильный (X-COOH) фрагмент, за счет водородных связей легко образуют димеры. Вопрос об интерпретации колебательных спектров даже простейших представителей класса карбоновых кислот до настоящего времени предмет дискуссии. Сошлемся на публикации [3-8] и диссертацию [9]. Предмет дискуссии – сдвиг частот валентного и деформационного колебаний связи ОН при образовании димеров. В указанных работах опробирована методика применения компьютерной технологии “Gaussian” в предсказательных расчетах кислородосодержащих соединений подробно описанная, к примеру, в публикациях [10,11].

На основании сказанного представляется естественным начать исследование изомеров пиридинкарбоксильной кислоты и ее замещенных с построения структурно-динамических моделей мономеров возможных конформеров пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот, что и является целью данной публикации.

Модельные расчеты геометрии и параметров адиабатического потенциала осуществлены в рамках гибридного метода функционала плотности LFT/b3Lyp с базисами 6-311G** и 6-311+G**.

Моделирование структуры и колебательных состояний

В модельных расчетах предполагалась плоская структура соединений. Лишь в этом случае имеет воспроизводятся частоты крутильных колебаний карбоксильного фрагмента относительно плоскости ароматического кольца.

Оптимизация геометрии мономеров пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот в рамках метода функционала плотности дают следующие результаты для длин валентных связей (Å) и валентных углов (°). Для пиридинового остова: $R_{CN} = 1.33 - 1.34$; $R_{CC} = 1.39 - 1.40$; $R_{C-C} = 1.48 - 1.50$; $R_{CH} = 1.08 - 1.09$; $A_{CNC} = 117.2 - 118.1$; $A_{NCC} = 123.3 - 126.6$; $A_{CCC} = 118.4 - 118.9$; $A_{CCH} = 117.7 - 123.1$; $A_{CC-C} = 118.6 - 122.9$. Для карбоксильного фрагмента: $R_{C=O} = 1.20 - 1.21$; $R_{CO} = 1.34 - 1.36$; $R_{OH} = 0.97 - 0.98$; $A_{OCO} = 123.3$; $A_{OCH} = 106.3 - 107.2$; $A_{CCO} = 123.1 - 125.8$. Длина водородной связи N...H в первом конформере пиколиновой кислоты ~ 2 Å.

Влияние базиса квантового расчета сказывается на третьем знаке мантиссы для длин связей и втором для валентных углов.

Модельное квантовое уравнение для колебательной подсистемы молекулы во втором порядке теории возмущения имеет вид [12]

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt}Q^sQ^rQ^t + F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (1)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний (в см^{-1}); Q^a – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные. Указанные параметры разложения адиабатического потенциала молекулы позволяет оценить информационная технология «Gaussian-03» [13].

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний

$$E^{(v)} = v_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

Второе слагаемое выражения (2) позволяет оценить ангармоническое смещение фундаментальных частот колебаний при отсутствии ангармонических резонансов. Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = 1/2\chi_{sr}$

Вопросы учета ангармонических резонансов (Ферми и Дарлинг-Деннисона [12]) для кислородосодержащих соединений при использовании технологии «Gaussian-03» рассмотрен в публикациях [10,11].

Результаты модельных расчетов колебательных состояний возможных конформеров изомеров пиридинкарбоксильной кислоты в ангармоническом приближении теории молекул представлены в таблицах 1-3. Из рассмотрения исключены валентные колебания связей СН и состояния с низкой интенсивностью в ИК и КР спектрах. Во втором столбце звездочкой помечены экспериментальные данные из работы [1]. Остальные данные относятся к соответствующим метилзамещенным пиридина – α -, β -, γ - пиколинам [14]. Хорошее совпадение этих данных с результатами неэмпирических квантовых расчетов фундаментальных колебаний пиридинового остова пиридинкарбоксильной кислоты позволяют сделать вывод о применимости теории характеристических колебаний монозамещенных пиридина, предложенной в диссертации [17]. Подтвержден факт низкой интенсивности полос диапазона $\sim 800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ в ИК и КР спектрах, интерпретированных как неплоские деформационные колебания связей СН пиридинового остова. Все неплоские колебания изомеров пиридинкарбоксильной кислоты имеют слабую интенсивность в спектре КР.

Интерпретация колебаний карбоксильного фрагмента также совпадает с интерпретацией, предложенной в работах [7-9]. Исключение составляет частота валентного и неплоского колебаний связи ОН первого конформера пиколиновой кислоты. Это результат наличия внутренней водородной связи между атомом водорода карбоксильного фрагмента и атомом азота ароматического кольца. Соответствующие интенсивные полосы в ИК спектрах надежно идентифицируют указанный конформер пиколиновой кислоты.

Для спектральной идентификации никотиновой кислоты можно использовать полосу $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, интерпретированную как симметричное колебание связей шестичленного цикла и имеющую заметную интенсивность в спектрах ИК и КР, а так же полосу $\sim 730 \text{ см}^{-1}$, интерпретированную как неплоское деформационное колебание связей СН (ρ) и СС (χ) пиридинового остова молекул. В изоникотиновой кислоте и особенно в пиколиновой кислоте интегральная интенсивность этой полосы в ИК спектре, как следует из расчетов, существенно выше. Идентификация изомеров по остальным полосам в колебательных спектрах изомеров, в том числе и полосам, интерпретированных как колебания карбоксильного фрагмента затруднена. Сложность заключается в наложении контуров близких полос ($\Delta \sim 25 \text{ см}^{-1}$). Исключение составляет интенсивная в ИК спектре полоса $\sim 630 \text{ см}^{-1}$, которая интерпретируется как неплоское деформационное колебание связи ОН. В изоникотиновой кислоте интенсивность этого колебания вдвое ниже.

Имеющееся смещение полос и изменение их интенсивностей не предоставляет возможность надежной практической идентификации 2-го и 3-го конформеров пиколиновой кислоты и обоих конформеров никотиновой кислоты.

Как и исследованных ранее мономеров карбоновых кислот [7-10], влиянием ангармонических резонансов можно пренебречь. Учет ангармонического смещения полос в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка хорошо согласуется с результатами процедуры масштабирования частот нормальных колебаний, предложенной в диссертации [9]. Ангармонизму в большей степени подвержены валентные колебания связей ОН и СН, где смещение достигает $\sim 150 \text{ см}^{-1}$, а также плоские деформационные колебания этих связей (ангармоническое смещение полос достигает $\sim 60 \text{ см}^{-1}$).

Представляет интерес оценка ангармонических параметров адиабатического потенциала, связанных с валентным колебанием связи ОН, поскольку при образовании димера частота указанного колебания понижается на величину $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ и попадает в диапазон валентных колебаний связей СН. В качестве примера остановимся на никотиновой кислоте.

Значения кубических и квартичных силовых постоянных достигают величины порядка самих частот фундаментальных колебаний. Это касается $F_{qqq} = -2561 \text{ см}^{-1}$, $F_{qpp} = 2027 \text{ см}^{-1}$, $F_{qqqq} = 1486 \text{ см}^{-1}$, $F_{qqpp} = -1828 \text{ см}^{-1}$. Выбор конформера на указанные значения не влияет. Символ ρ интерпретирует неплоское валентное колебание связи ОН. Однако в формулах для ангармонических силовых постоянных χ_{sr} соответствующие слагаемые нивелируют друг друга, что и отражается на суммарной величине ангармонического смещения полос.

Заключение

Проведенные модельные расчеты параметров адиабатического потенциала изомеров пиридинкарбоксильной кислоты позволяют сделать вывод о возможности использовании методов функционала плотности DFT/B3LYP в предсказательных расчетах колебательных состояний соединений, содержащих карбоксильные фрагменты.

Таблица 1. Интерпретация колебательного спектра конформеров пиколиновой кислоты

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$ [2,14]	Конформер_1			Конформер_2			Конформер_3		
		ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР
Плоские колебания (Тип симметрии A')										
$\nu_{\text{ОН}}$	-	3396	111	41.2	3547	52.1	162	3557	55.9	160
$Q_{\text{C=O}}$	1717*	1784	288	51.2	1738	286	42.4	1775	305	57.9
Q_{β}	1608*	1587	8.57	34.2	1577	9.66	53.4	1574	5.67	54.1
Q_{β}	1595*	1568	10.8	15.9	1568	14.7	9.64	1569	25.7	5.19
β, Q	1455*	1460	13.1	2.11	1461	5.77	2.04	1460	0.77	2.46
β, Q	1439*	1436	75.7	6.50	1428	16.9	9.13	1424	15.5	2.61
β_0, Q_{CO}	1370*	1375	508	7.85	1362	94.9	8.71	1335	55.6	8.14
β, Q	1291	1288	12.6	1.31	1288	1.40	1.92	1293	6.17	1.60
Q_{CC}, β	1233	1214	101	30.4	1199	202	32.8	1178	139	31.9
Q_{CO}	1099	1109	35.5	0.84	1106	140	0.22	1112	149	2.26
β		1086	3.76	2.09	1084	30.7	1.24	1074	91.1	1.26
β, Q	1050	1034	11.5	10.7	1036	13.7	12.6	1038	5.78	13.1
γ	998	994	8.08	21.7	987	8.16	23.5	986	7.04	22.6
γ	800	786	6.58	8.81	775	10.9	11.1	769	5.83	11.7
γ_{OCO}	-	662	7.44	1.72	646	54.8	2.94	643	54.3	0.60
γ	629	622	7.39	2.87	617	21.2	3.42	617	10.0	5.68
β_{CCO}	-	513	5.38	2.40	492	2.61	1.17	483	3.55	0.71
γ	408	381	0.72	3.88	378	4.56	3.26	382	4.13	3.77
Неплоские колебания (Тип симметрии A'')										
ρ, χ	788	816	8.67	0.42	829	0.58	0.26	826	0.88	0.33
ρ, χ	751	749	8.80	1.47	742	46.7	0.69	741	31.6	0.82
$\rho_{\text{ОН}}$	-	721	92.4	0.81	621	47.6	7.59	605	63.8	7.87
ρ, χ	729	688	77.2	0.75	725	106	0.61	714	106	0.25

Список литературы

1. Koczon P., Domrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. // J. Mol. Struct. 2003. V.655. P.89-95.
2. Park S.M., Kim K., Kim M.S. // J. Mol. Struct. 1995. V.144. P.195-203.
3. Flakus H.T., Tyl A. // Chemical Physics. 2007. V.336. P.36-50.
4. Matanovic L., Doslic N. // Chemical Physics. 2007. V.338. P.121-126.
5. Olbert-Majrat A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. // Chemical Physics Letters 2009. V.468. P. 176-183.
6. Durlak P., Latajka Z. // Chemical Physics Letters 2009. V.477. P. 249-264.
7. Элькин Л.М., Лихтер А.М., Гречухина О.Н. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2009. Т. 5. №1. С. 52-58.
8. Элькин М.Д., Шальнова Т.А., Колесникова О.В. // Вестник Саратовского гос. тех.у-та. 2009. №1. Выпуск 1. С.76-81.
9. Гречухина О.Н. Моделирование молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот: дис... канд.физ.-мат.наук, Астрахань, 2009, 156 с.
10. Эрман Е.А., Элькин П.М., Гречухина О.Н. // Вестник СГТУ. 2009. №2 (39). Выпуск 2. С.108-114.

11. Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского госуниверситета. Новая серия. Физика. 2009. Т.9. №1. С.24-30.
12. Nielsen H.H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared. // Handbook der Physik. 1953, V.37. P.173-313.
13. Frisch M.J. Gaussian 03. Revision B.03. /M.J. Frisch., G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. 2003. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
14. Элькин М.Д. Теория характеристических колебаний замещенных пиридина: дис... канд. физ.-мат.наук, Саратов, 1973, 161 с.

Таблица 2. Интерпретация колебательного спектра конформеров никотиновой кислоты

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$ [2,14]	Конформер_1				Конформер_2			
		$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{М}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{М}}$	ИК	КР
Плоские колебания (Тип симметрии A')									
qOH	-	3740	3553	62.1	158	3741	3554	60.0	163
Q _{C=O}	1708*	1807	1746	338	49.5	1810	1749	337	48.7
Q, β	1595*	1639	1586	55.4	51.5	1638	1585	61.5	54.8
Q, β	1583*	1616	1564	10.2	3.83	1616	1564	15.6	6.71
β	1449*	1456	1411	37.7	2.52	1462	1417	20.4	1.51
$\beta_0, Q_{\text{CC}}, Q_{\text{CO}}$		1390	1348	85.1	6.83	1383	1341	80.7	7.59
β	1370*	1367	1326	12.7	0.97	1365	1324	3.89	0.07
Q, β	1262	1294	1256	1.57	4.75	1293	1255	5.80	3.39
β_0, Q_{CC}	1227	1234	1198	100	13.6	1231	1195	10.5	13.5
$\beta, \beta_0, Q_{\text{CC}}$	1188	1216	1181	130	18.2	1219	1184	218	19.3
β	1106	1137	1105	3.25	2.94	1152	1119	27.3	0.59
Q _{CO} , β		1124	1093	162	0.89	1112	1081	132	1.30
Q, β	1043	1059	1030	2.67	27.9	1061	1031	2.88	29.1
γ	1025	1043	1015	14.3	5.21	1042	1013	39.8	5.26
γ	810	793	773	12.3	14.5	794	773	13.7	13.2
$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	-	663	647	43.9	0.81	660	644	47.1	4.31
$\gamma_{\text{N}}, \gamma$	628	629	614	11.1	5.57	632	617	5.59	2.57
$\beta_{\text{CCO}}, \beta_{\text{CCC}}$		495	483	9.62	0.83	498	487	6.75	1.33
γ	385	387	379	6.30	4.12	386	378	5.89	3.79
Неплоские колебания (Тип симметрии A'')									
$\rho_{\text{OH}}, \rho_{\text{C=O}}, \rho$	788	765	746	90.5	0.04	764	744	91.9	0.50
χ, ρ	710	725	707	13.2	0.47	724	706	13.3	0.47
ρ_{OH}		625	610	100	7.75	628	613	100	7.38
ρ_{CC}	398	393	384	5.78	0.08	394	386	3.16	0.02

Таблица 3. Интерпретация колебательного спектра изоникотиновой кислоты

Форма Колеб.	$\nu_{\text{экс}}$ [2,14]	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма Колеб.	$\nu_{\text{экс}}$ [2,14]	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Плоские колебания (Тип симметрии A')						β	1068	1104	1076	13.2	0.82
qOH	-	3740	3575	62.1	153	β	-	1092	1071	23.7	1.23
Q _{C=O}	1712*	1814	1763	296	41.6	γ	994	1012	995	5.19	27.1
Q, β	1616*	1641	1590	4.01	34.8	γ	801	784	771	2.52	11.4
Q, β	1597*	1607	1559	23.8	2.13	γ	669	684	674	1.22	7.31
β	1412*	1447	1412	33.9	0.97	$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	-	640	632	71.6	0.68
$\beta_0, Q_{\text{CC}}, Q_{\text{CO}}$	1370*	1385	1328	89.7	7.39	$\beta_{\text{CCO}}, \beta_{\text{CCC}}$	514	498	484	8.06	0.86
β	1365	1360	1325	6.17	1.42	Неплоские колебания (Тип симметрии A'')					
Q _{CN} , Q	1220	1281	1242	5.38	8.19	$\rho, \rho_{\text{C=O}}$	-	872	857	5.65	0.55
β	1212	1247	1221	18.6	5.84	ρ, χ	799	779	763	49.1	0.02
β_{COH}	-	1215	1176	243	26.5	χ, ρ_{OH}	728	738	718	75.9	0.13
Q _{CO} , β	1114	1128	1095	81.5	2.66	ρ_{OH}		631	590	56.3	8.53
						χ, ρ_{CC}	485	451	443	25.5	0.03

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивность в спектрах ИК в Км/Моль, в спектрах КР – Å⁴/а.е.м.

Структурно-динамические модели табуна

М.Д.Элькин, Е.Ю.Степанович, А.С.Кладиева

Проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров табуна (GA-agent) в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP. Предложены признаки спектральной идентификации соединения.

Введение

Табун (*Ethyl N,N-dimethylphosphorocyanidate*) известное токсичное соединение группы *G-agent*. Гидролиз является одним из способов его ликвидации. При использовании методов колебательной спектроскопии для контроля такого технологического процесса следует установить признаки спектральной идентификации соединения и продуктов его распада – наиболее сильные по интенсивности полосы в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Для этого необходима теоретическая интерпретация имеющихся экспериментальных данных.

По известным причинам, литературные данные по спектрам ИК и КР табуна весьма ограничены. Большинство из этих данных представлено в виде спектрограмм [1-3] в отдельных спектральных диапазонах. Осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра в рамках классического подхода [4], связанного с переносом силовых постоянных из родственных по электронному строению молекулярных фрагментов, не представляется возможным, поскольку для фосфорорганических соединений решение обратных колебательных задач, позволяющих оценить гармонические силовые постоянные, не обладает достаточной степенью достоверности [5].

Осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра табуна и продуктов его распада можно на основании неэмпирических квантовых расчетов конформационных свойств и параметров адиабатического потенциала соединений. Для фосфорорганических соединений, в том числе и для ряда *G-agents* результаты таких исследований представлены, к примеру, в публикациях [6-9].

Цель данного сообщения – моделирование конформационной структуры и колебательных состояний табуна в рамках метода функционала плотности *DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)* [10]

Модельные расчеты геометрии и колебательных состояний табуна

В теории молекул для решения задачи о колебаниях ядерной подсистемы в ангармоническом приближении принято использовать следующие модельные квантовые уравнения

$$H = 1/2v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/4} P_\beta \mu^{1/4} + F_{rst}Q_rQ_sQ_t + F_{rstu}Q^rQ^sQ^tQ^u + \dots \quad (1)$$

$P_\alpha = L(\alpha;sr)Q^s P_r$; $L(\alpha;sr)$ – кориолисовы постоянные

$$H = 1/2v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{rst}Q_rQ_sQ_t + C(rs;t)P_rQ^tP_s + F_{rstu}Q^rQ^sQ^tQ^u + C(rs;tu)P_rQ^tQ^uP_s + \dots \quad (2)$$

$C(rs;t)$, $C(rs;tu)$ – параметры кинематической ангармоничности [12, 13].

В уравнении (1) используются нормальные колебательные координаты Q^s , линейно связанные с декартовыми смещениями атомов [11]. В уравнении (2) – координаты, линейно связанные с естественными колебательными координатами [4], имеющими явный физический смысл, как изменение валентных связей, валентных углов и углов, описывающих конформационные свойства молекулярных фрагментов. Вопрос об эквивалентности указанных подходов и связи между молекулярными параметрами в различных системах колебательных координат рассмотрен, к примеру, в публикации [12]. Отметим только, что авторы программного продукта “Gaussian -03” и его последующих версий отдали предпочтение подходу (1), поскольку решение задачи для анализа

состояний электронной подсистемы традиционно решается в системе декартовых координат.

В приближении малого взаимодействия колебаний атомов и вращением молекулы как твердого тела, пренебрегая кориолисовыми постоянными в уравнении (1), получим модельный гамильтониан для сложных молекулярных систем:

$$2H^{(v)} = \nu_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + 1/3F_{srt}Q^sQ^rQ^t + 1/12F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (3)$$

Решение уравнения (2,3) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [11]

$$E^V = \nu_s(V_s + 1/2) + \chi_{sr}(V_s + 1/2)(V_r + 1/2) \quad (4)$$

где ν_s – частоты гармонических колебаний (в см⁻¹); Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные, V_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = 1/2\chi_{sr}$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями ν_s и ν_r снимает квартичная силовая постоянная F_{ssrr}

$$2E = (\nu_s + \nu_r) \pm ((F_{ssrr}/8)^2 + (\nu_s - \nu_r)^2)^{1/2} \quad (5)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальным состоянием ν_s и обертоном $\nu_r + \nu_t$ снимает кубическая силовая постоянная F_{srt}

$$2E = (\nu_s + \nu_r + \nu_t) \pm ((F_{srt})^2 (2-\delta_{rt})/8 + (\nu_s - \nu_r - \nu_t)^2)^{1/2} \quad (6)$$

Связь квадратичных, кубических и квартичных силовых постоянных в различных системах координат определяются соотношениями

$$F_{ij} = B_{ij} B_{jj} F_{ij}, \quad F_{ijk} = F_{ij'k'} B_{ij} B_{jj} B_{k'k} + F_{a'b'} (B_{a'k} B_{b'ij} + \dots) \quad (7)$$

$$F_{ijkt} = F_{ij'k't'} B_{ij} B_{jj} B_{k'k} B_{t't} + F_{a'b'c'} (B_{a'i} B_{b'j} B_{c'kt} + \dots) + F_{a'b'} \{ (B_{a'i} B_{b'jkt} +) + (B_{a'ij} B_{b'it} B_{b'kt} +) \}$$

Входящие в выражения (7) коэффициенты $B_{a'i}$, $B_{a'ij}$ получили название коэффициентов связи между различными системами колебательных координат, принятыми в молекулярной динамике. Алгоритмы их вычисления представлены, к примеру, в публикациях [13,14].

При построении структурно-динамических моделей предпочтение было отдано квантовому методу метод DFT/ВЗLYP/6-311G**. Для качественной оценки ангармонического смещения состояний использовалось масштабирующее соотношение $\nu_{анг} = (0,9813 - 8,35 \cdot 10^{-6} \nu_{гар}) \cdot \nu_{гар}$, апробированное в работах [6-9].

Поиск возможных конформеров табуна (Рис.1) осуществлялся путем оптимизации геометрии различных исходных моделей соединения, отличающихся друг от друга взаимным расположением токсичного и парафинового фрагментов относительно мостика СОР. Указанный подход использовался для анализа конформеров зарина и зомана [6]. Результаты для двугранных углов шести возможных конформеров табуна представлены в табл.1.

Результаты оптимизации геометрии молекулы приводит к следующим значениям длин валентных связей (в Å) и валентных углов (в°): R(OP)= 1.60, R(P=O)= 1.47-1.48, R(PC)=1.80-1.82, R(PN)=1.65-1.66, R(C≡N)= 1.15-1.16, R(NC)=1.61, R(OC)=1.45-1.46, R(CC)=1.51-1.52, R(CH)= 1.09-1.1;

$A_{СОР}$ =120.9-127.9, $A_{OP=O}$ =111.2-119.3, A_{OPC} =96.8.-101.1, A_{OPN} =102.0-112.6, $A_{O=PC}$ =109.5-114.3, $A_{O=PN}$ =113.9-116.4, A_{NPC} =102.1-106.8. A_{PNC} = 118.9-125.4, A_{CNC} = 114.8-115.4.

Указанные границы диапазона изменения углов фрагмента PFOC определяются конформацией фрагмента относительно мостика СОР.

Для парафинового фрагмента отступление величины валентных углов от тетраэдрического значения не превышает 2.5°. Выбор базиса расчета на предсказательные результаты для длин валентных связей и значений валентных углов принципиального

значения не имеет. Крутильные колебания парафинового фрагмента воспроизводятся для транс-конформации фрагментов относительно связи СС.

Модельные расчеты колебательных состояний шести предполагаемых конформеров табуна представлены в табл.2. Исключены из рассмотрения колебания метильных групп, не представляющих интерес для задач идентификации конформеров ГА-агента -табуна. Здесь следует отметить, что выбор базиса на результаты предсказательных расчетов колебательных состояний табуна не имеет принципиального значения, как и для других представителей соединений группы G-агенты. Ангармоническое смещение, оцененное с помощью процедуры масштабирования, хорошо согласуется с результатами, полученными во втором порядке адиабатической теории возмущения [11].

Общей закономерностью спектров соединений группы G-агентов является низкая интенсивность полос в спектрах комбинационного рассеяния. Исключением для табуна является полоса, интерпретированная, как валентное колебание связи $C\equiv N$. Это характеристическое колебание [4] надежно идентифицирует табун. Имеет смысл отметить, что авторы работы [1] предлагают использовать спектроскопию КР для контроля над технологическим процессом гидролиза соединений группы G-агентов, как одного из способов их уничтожения.

Во всех соединениях группы G-агентов имеет место проявление в в ИК спектре сильной по интенсивности полосы, интерпретируемого как валентное колебание связи $P=O$, характеристичное по всем спектральным параметрам: форме колебаний, частоте, интенсивности.

Идентификационным признаком следует считать сильные по интенсивности полосы в ИК спектрах табуна, интерпретированные как валентные колебания связей токсичного фрагмента (NC, PN, PC), парафинового остова (СС) и мостика (СО), связывающего оба фрагмента.

Использование диапазона ниже 500 см^{-1} для задач идентификации табуна затруднено ввиду низкой интенсивности полос.

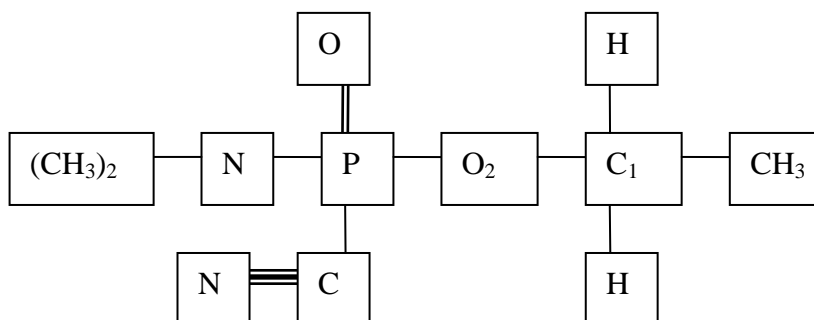


Рис.1. Молекулярная диаграмма табуна

Список литературы

1. Inscore F., Gift A., Maksymiuk P., Farquharson S. // SPIE.2004. V.5585. P.46-52
2. Braue E.H., Pannella M.G. // Mikrochim Acta. 1988. V.1. P.11-16
3. Weber M.E., Pushkarsky M., Patel C.K. // Applied Physics. 2005.V.97. P. 11 - 13
4. Сврдлов Л.М., Ковнер М.А, Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул.- М., Наука, 1970, 559 с.
5. Мясоедов Б.Ф., Грибов Л.А., Павлюченко А.И.// Журнал структурной химии. 2006. Т.47. №1. С.449-456.
6. Элькин М.Д. Колесникова О.В. // Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2006. №7(20). С.8-16

7. Элькин М.Д., Колесникова О.В., Гречухина О.Н. // Вестник Саратов. гос. тех. ун-та. 2008. №2(32). Выпуск 1. С.105-112.
8. Кладиева А.С., Эрман М.А., Элькин П.М. // Проблемы оптической физики и биофотоники. Материалы 13-ой международной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, Саратов, 2009, С.143-146.
9. Элькин М.Д., Татаринев С.И., Степанович Е.Ю. // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т.77. №4. С.518-521.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and auth. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2003.
11. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров, Ленинград, изд-во ЛГУ 1983, 324 с.
12. Элькин М.Д., Пулин В.Ф. // Из. Вузов. Физика. 1996. № 9. С. 7-13.
13. Элькин М.Д., Попов А.Ф., Свердлов Л.М. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т.51. №2. С.358-361
14. Элькин М.Д., Березин В.И. // Журнал прикладной спектроскопии. 1995. Т. 62. С. 49-57.

Таблица 1. Оптимизированные значения двугранных углов конформеров табуна

УГЛЫ	M1	M2	M3	M4	M5	M6
D _{CCOP}	88.9	172.2	-179.6	91.8	103.5	90.4
D _{COPO}	-52.8	-48.1	52.2	33.1	-177.1	-51.6
D _{COPC}	67.4	-168.9	-68.2	154.2	61.1	-172.5
D _{COPN}	177.5	81.8	-178.1	-96.7	-47.1	78.0

Таблица 2. Интерпретация колебательных состояний конформеров табуна

Форма колеб	Минимум					Максимум				
	ν_{Γ}	ν_{M}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	ν_{M}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Q _{C≡N}	2301	2214	2273	8.57	94.8	2312	2224	2287	13.5	109
β_{NCH}	1326	1286	1296	76.5	1.02	1339	1299	1304	92.9	1.81
β_{OCH}	1304	1266	1262	1.29	6.41	1325	1285	1294	14.7	7.31
Q _{P=O}	1274	1236	1181	148	7.83	1281	1243	1258	173	9.70
Q _{NC}	1201	1167	1169	29.1	0.52	1208	1173	1176	34.7	0.81
β_{OCH}	1176	1143	1151	3.03	0.62	1192	1158	1171	25.7	1.11
β_{NCH}	1082	1052	1060	10.4	5.29	1087	1057	1070	11.3	5.45
Q _{CO}	1042	1013	1004	249	3.11	1049	1020	1016	327	4.96
Q _{NC}	993	966	974	217	5.54	1007	980	987	325	7.87
Q _{CC}	941	916	924	112	1.33	970	944	925	137	2.92
Q _{OP}	773	753	760	42.6	6.46	792	772	769	75.8	9.58
Q _{PN}	701	684	706	101	13.1	726	708	712	121	17.6
Q _{PC}	586	572	578	61.5	2.21	628	613	585	94.1	7.20
β_{PCN}	489	478	497	12.2	0.62	516	504	499	31.1	2.52
ρ_{CN}	472	461	489	3.41	0.99	496	484	490	24.8	1.27
β_{OCC}	405	396	431	1.77	0.53	448	438	435	16.2	4.09
β_{PNC}	395	386	392	1.70	0.81	408	399	393	14.3	3.41
β_{PNC}	370	362	374	0.70	0.33	396	387	376	8.74	2.77
β_{CNC}	338	331	348	0.32	1.09	358	350	352	11.1	1.76
β_{OPO}	303	297	304	3.32	1.45	323	316	305	12.3	2.80
β_{CCO}	262	256	267	0.59	0.14	278	272	270	11.1	0.44
β_{CNC}	243	238	214	1.25	0.12	254	249	235	4.28	0.29
β_{PNC}	219	214	222	1.30	0.41	234	229	227	12.6	0.79
β_{OPC}	164	161	158	0.85	0.19	190	186	162	9.32	1.90
β_{CNC}	65	64	62	0.41	0.86	74	73	63	2.46	1.50

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в Км/Моль , в спектрах КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Моделирование структуры и спектров циклозарина

П.М. Элькин, Т.А.Шальнова, Е.Ю.Степанович, И.И.Гордеев

В рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров циклозарина (GF-agent).

Введение

Циклозарин (C₆H₁₁-COP(F)(O)(CH₃))— известное токсичное и биологически активное соединение. Одним из способов его ликвидации является гидролиз. На первой стадии этого технологического процесса исходное соединение превращается в циклогексилметилфосфовую кислоту (СМРА), а на второй СМРА разлагается на циклогексанол (циклогексиловый спирт - C₆H₁₁OH) и метилфосфовую кислоту (МРА). Более подробно такая технология описана в работе [1], авторы которой рассматривают SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) спектроскопию как метод контроля над технологическим процессом ликвидации химического оружия группы G-agents (зарин, зоман, циклозарин). Приведенные в работе [1] спектрограммы СМРА и МРА подтверждают реальность такого проекта. Имеет место существенное различие в расположении и интенсивностях полос колебательного спектра в диапазоне 400-1600 см⁻¹ для указанных соединений. Авторы работы [1] предлагают их интерпретацию, однако не подтверждают ее теоретическим анализом формы нормальных колебаний, как это принято в колебательной спектроскопии [2].

Осуществить такую теоретическую интерпретацию можно на основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала и конформационных свойств соединений. Для фосфорорганических соединений, в том числе и для ряда G-agents результаты таких исследований представлены, к примеру, в публикациях [3-6].

Цель данного сообщения – анализ структуры и колебательного спектра циклозарина в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) [7]

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний

Исходное модельное уравнение (гамильтониан) во втором порядке теории возмущения имеет вид [8]

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt}Q^sQ^rQ^t + F_{stru}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (1)$$

где v_s частоты гармонических колебаний (в см⁻¹); Q^a безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{stru} – кубические и квартичные силовые постоянные.

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний

$$E^{(v)} = v_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

Границы применимости соотношения (1) подробно рассмотрены в работе [9].

Оптимизация геометрии для различных исходных конформаций, задаваемых различными значениями двугранных углов между мостиком COP и циклогексановым и токсичным фрагментами, приводит к двум конформационным моделям циклозарина (K1 и K2). При этом величины двугранных углов для токсичного фрагмента оцениваются в модельных расчетах следующими значениями соответственно: D_{CCOP}=84.2, 89.9; D_{COP=O}=27.8, 27.5; D_{COPF}=-94.9,-95.2; D_{COPC}= 159.7, 159.5.

Отметим, что смена атомного базиса, как показано в работе [4], приводит к сдвигу расчетных значений двугранных углов не более, чем на 2°.

Отличие валентных углов циклогексанового остова от тетраэдрических значений не превышает 3.5°, а для токсичного фрагмента оптимизация приводит к следующим результатам: A_{COP}=120.2, A_{OP=O}=116.8, A_{OPF}=102.5, A_{OPC}=102.3, A_{FP=O}=111.7, A_{CP=O}=118.2, A_{FPO}=101.4.

Для длин валентных связей оптимизация приводит к следующим значениям (в Å): $R_{CC} = 1.52-1.54$, $R_{CH} = 1.09-1.10$, $R_{CO} = 1.46$, $R_{OP} = 1.60$, $R_{P=O} = 1.47$, $R_{PF} = 1.60$, $R_{PC} = 1.80$. Для токсичного фрагмента полученные значения длин валентных связей и валентных углов полностью согласуются с соответствующими значениями в зарине и зомане.

Набор вычисленных значений фундаментальных частот колебаний циклозарина разделен на две части (Валентные колебания связей СН и низкочастотные крутильные колебания не рассматриваются). Первая, представленная в таблице_1, интерпретирует колебания циклогексанового фрагмента, вторая (таблица_2) относится к токсичному фрагменту. Отметим, что качественную оценку ангармонического смещения частот для токсичного фрагмента можно получить с помощью процедуры масштабирования [4].

Мы не располагаем экспериментальными данными по колебательным спектрам циклозарина, поэтому представленные в табл.1 и 2 данные по частотам колебаний следует считать предсказательными результатами, которые, для сравнения, сопоставлены с экспериментальной интерпретацией колебательного спектра циклогексана, предложенной в монографии [2], и модельным расчетом методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p). Для токсичного фрагмента циклозарина результаты модельных расчетов частот колебаний сопоставлены с экспериментом для зарина и зомана [10,11] и теоретической интерпретацией из работ [4,12].

Сопоставление частот валентных колебаний связей СН для циклогексанового фрагмента интереса не представляет, поэтому в таблице 1 оно отсутствует. Однако расчетные данные по ним хорошо согласуются с соответствующими частотами циклогексана, как по частоте, так и по интенсивности. Отметим только, что по отношению к валентным колебаниям метильной группы токсичного фрагмента они смещены в низкочастотную область на величину от 40 до 100 см^{-1} .

Анализ представленных в табл. 1 результатов модельного расчета частот, форм нормальных колебаний и интенсивностей в ИК и КР спектрах показывает, что их использование для идентификации конформера затруднено. Действительно, различие в частотах для одинаково интерпретируемых колебаний не превышает 40 см^{-1} , не наблюдается резких изменений интенсивностей полос в ИК и КР спектрах. Как и в самом циклогексане [2], полосы рассматриваемого частотного диапазона по интенсивности значительно уступают интенсивностям полос, интерпретированных как валентные колебания связей СН циклогексанового фрагмента.

Интерпретация колебательного спектра токсичного фрагмента конформеров циклозарина представлена в табл.2. Результаты модельных расчетов сопоставлены с экспериментом для зарина.

Наличие сильных по интенсивности ИК полос в диапазонах 720-870 см^{-1} , 920-1020 см^{-1} и 1270-1330 см^{-1} , интерпретированных как валентные колебания связей РС, РF, ОР, Р=О характерны для всех соединений группы G-agents (зарин, зоман, циклозарин) содержащих общий по геометрической и электронной структуре фрагмент. Идентификация конформеров по указанным полосам представляет лишь теоретический интерес. В практическом плане такая идентификация затруднена, поскольку различие в вычисленных значениях частот и интенсивностей в ИК и КР спектрах не столь существенно. Что касается диапазона ниже 400 см^{-1} , то эксперимент для этого диапазона в использованной литературе не приводится, а проведенные модельные расчеты указывают на низкую интенсивность полос в обоих спектрах.

Заключение

Проведенный численный эксперимент, полученные результаты анализа геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала циклозарина дают основание предполагать, что используемая методика позволяет осуществить теоретическую интерпретацию соединений группы G-agents и продуктов их гидролиза.

Список литературы

- Inscore F., Gift A., Maksymiuk P., Farquharson S. // SPIE. 2004. V.5585. P. 46-52
- Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. - М., Наука, 1970, 559 с.
- Элькин М.Д., Колесникова О.В. // Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2006. №7(20). С.8-16
- Элькин М.Д., Колесникова О.В., Гречухина О.Н. //Вестник СГТУ. 2008. №2(32).Выпуск 1. С.105-112.
- Кладиева А.С., Эрман М.А., Элькин П.М. // Проблемы оптической физики и биофотоники. Материалы 13-ой международной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, Саратов, 2009, С.143-146.
- Элькин М.Д., Кладиева А.С., Гордеев И.И. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2009. №4(8). С.39-45.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and auth. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2003.
- Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров, Ленинград, изд-во ЛГУ 1983, 324 с.
- Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского госуниверситета. Новая серия. Физика. 2009. Т.9. №1. С.24-30.
- Ernest H Braue. Michael G. Pannella //Applied Spectrosc. 1990. V. 44. N.9. P. 1513-1520
- Organisation for the prohibition of chemical weapons. Cert. No DB/007 (2001) Infrared-Spectrometry.
- Элькин М.Д., Татаринов С.И., Степанович Е.Ю. // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т.77. №4. С.518-521.

Таблица 1. Интерпретация колебаний циклогексанового остова циклозарина

Форма колеб	C ₆ H ₁₂		Конформер 1			Конформер 2		
	$\nu_{\text{вкс}}[2]$	ν_m	ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР
α	1456	1474	1460	3.35	0.93	1469	2.63	1.74
α		1460	1448	11.1	4.51	1460	11.9	3.93
α	1445	1457	1445	7.29	5.14	1448	4.15	4.79
α		1451	1440	4.08	8.50	1444	0.51	10.5
α, β		1444	1431	5.38	10.8	1434	7.24	6.57
β, α	1348	1337	1359	5.17	1.93	1361	9.79	4.87
β, α		1337	1358	0.93	0.55	1349	0.31	1.07
β		1336	1353	1.15	0.24	1338	0.55	1.65
β	1342	1329	1339	0.23	1.03	1336	2.26	1.77
α, β		1312	1327	1.93	6.61	1319	1.59	1.53
β		1301	1320	1.75	0.96	1316	2.36	1.54
β		1270	1314	1.02	0.62	1306	0.78	0.50
β	1268	1257	1261	3.69	14.15	1262	2.65	5.62
β	1262	1231	1254	5.10	6.71	1239	21.4	9.47
β		1221	1229	5.85	1.55	1211	7.07	1.23
β, Q	1158	1139	1142	7.09	2.31	1163	1.63	1.09
β		1118	1112	2.75	0.69	1115	3.40	1.40
β	1110	1083	1110	2.15	0.93	1106	4.92	2.12
Q, β		1065	1055	0.47	0.45	1076	6.85	1.98
Q, β	1029	1025	1018	3.78	5.64	1046	2.20	5.37
Q, β		999	1011	7.67	7.50	1004	0.25	7.20
β	906	916	917	13.4	0.86	940	6.48	2.61
β	862	879	861	6.90	1.54	868	6.18	0.98
Q, β		845	856	4.17	0.50	855	3.50	0.89
Q	802	781	793	2.41	16.4	798	5.69	17.1
β	785	758	764	1.31	0.66	752	1.46	0.33
γ		748	601	5.15	6.83	562	6.03	1.15
γ	427	456	473	1.39	1.22	519	1.57	3.04

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в Км/Моль , в спектрах КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Таблица 2. Интерпретация колебаний токсичного фрагмента конформеров циклозарина

Ф орма колебаний	v _{жест}	Зарин						Циклозарин					
		Минимум			Макимум			Конформер 1			Конформер 2		
		v _m	ИК	КР	v _m	ИК	КР	v _m	ИК	КР	v _m	ИК	КР
q	2990	3007	1.11	61.0	3008	1.23	64.1	3006	0.92	50.7	3006	0.87	53.5
q	-	3003	0.71	70.0	3004	0.93	73.5	3003	0.52	68.5	3002	0.56	70.3
q	2935	2915	0.03	65.1	2924	8.15	127	2923	0.04	1.49	2923	0.05	155
α	1425	1417	4.60	7.49	1418	4.92	8.37	1416	3.91	5.58	1416	4.31	5.79
α	-	1415	8.14	10.0	1415	8.40	10.6	1413	7.81	5.39	1413	8.06	5.19
β	1325	1314	45.9	0.52	1315	48.2	0.71	1310	40.3	0.23	1310	38.8	0.20
β	1276	1254	170	4.75	1261	193	5.94	1245	215	9.66	1245	184	7.79
Q _{op} o	1015	964	409	3.53	974	555	5.72	957	587	3.12	960	525	3.94
Q _{op} Q _{oo}	920	921	53.7	0.52	923	80.4	0.68	920	43.9	1.22	919	66.3	0.85
β	900	902	25.9	2.01	903	31.4	2.54	902	21.4	1.52	901	25.7	1.47
β	780	791	120	2.21	793	124	2.55	777	120	3.29	778	125	2.69
Q _{rf} , Q _{rs}	725	737	24.6	2.14	741	34.9	2.76	710	51.7	12.1	734	15.4	2.79
Q _{rf} Q _{rs}	-	657	22.0	20.0	697	29.2	21.4	754	7.03	7.91	699	41.1	20.4
Q _{rs} Q _{oo}	-	515	485	17.6	3.24	547	35.1	570	24.4	3.05	487	31.1	2.30
β _{orf}	410	409	9.72	1.75	428	25.5	2.52	409	13.7	1.49	412	26.6	1.67
β _{oro}	-	331	2.31	1.03	361	12.8	1.37	327	7.28	0.91	314	4.48	0.95
α _{oro}	-	255	0.39	0.13	268	2.27	1.22	258	0.32	1.22	262	0.12	1.10
α _{frs}	-	235	0.19	0.20	237	2.57	1.44	225	1.98	1.43	214	1.11	1.94
β _{ors}	-	129	10.0	0.49	139	11.3	0.59	150	7.52	0.62	127	7.97	0.40
β _{osr}	-												

Колебательные спектры конформеров монохлорбензойной кислоты

М. Д. Элькин, М.А. Эрман, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н.Гречухина

В рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP/6-311+G(d,p) выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний мономера и димера монохлорбензойной кислоты

Введение

Замещенные бензойной кислоты широко используются в фармакологии, как компоненты витаминов В-комплекса.

В реальных условиях соединения легко образуют димеры с водородными связями и находятся в конденсированном состоянии. При этом наблюдается смещение сильной по интенсивности в спектрах ИК и КР полосы, интерпретируемой как валентное колебание связи ОН карбоксильной группы СООН ($\sim 3650 \text{ см}^{-1}$)[1]. При переходе от мономера к димеру смещение достигает порядка 600 см^{-1} и попадает в диапазон, где проявляются валентные колебания связей СН. Как показывают проведенные нами модельные расчеты колебательных спектров димеров ряда карбоксильных [2,3], имеет место резонансное взаимодействие (типа Ферми [4]) указанных валентных колебаний связи ОН с обертонами деформационных колебаний связей СН. Расхождение резонирующих состояний может достигать до 200 см^{-1} . Интерпретация колебательного спектра соединений класса карбоновых кислот в диапазоне $2600\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$ представляет значительный теоретический интерес и до настоящего времени является предметом научных публикация [5,6]

Вопрос о правомерности использования неэмпирических методов оценки параметров адиабатического потенциала, в частности методов функционала плотности DFT [7], для предсказательных расчетов электронной структуры и колебательных состояний димеров карбоновых кислот, поднимался, к примеру, в публикациях [8-10]. Для бензойной кислоты авторы работы [8], однако, ограничились исследованием ангармонического смещения полос в диапазоне $500 - 1800 \text{ см}^{-1}$. В работах [9,10] ангармоническое смещение полос оценивалось с помощью корректирующих множителей.

Полученные результаты полностью согласуются с закономерностями в характере поведения частот и интенсивностей полос, интерпретированных как колебания фенольных фрагментов в моно- и дизамещенных бензола [11,12]. Указанная закономерность проявляется и в модельных расчетах колебательных состояний галоидозамещенных бензофенона и бензальдегида [13,14], проведенных с учетом ангармонизма колебаний в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP, что дает основание утверждать о достоверности таких предсказательных расчетов. При этом выбор атомного базиса существенного значения не имеет (авторы работы [11] использовали базис D95(d,p), cc-pVTZ), а для предварительной оценки ангармонического смещения полос можно использовать процедуру масштабирования [15].

В данной работе предложены структурно-динамические модели мономеров и димеров пара-, орто- и метамоноголоидозамещенных бензойной кислоты, учитывающие ангармонизм колебаний, дана полная интерпретация колебательного спектра соединений.

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний

Модельное квантовое уравнение для колебательной подсистемы молекулы во втором порядке теории возмущения имеет вид [5]

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt}Q^sQ^rQ^t + F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (1)$$

где v_s частоты гармонических колебаний (в см^{-1}); Q^a безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы) можно оценить из

решения квантовой задачи для электронной подсистемы молекулы в рамках метода функционала плотности [7].

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний

$$E^{(v)} = \nu_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

Первое слагаемое определяет фундаментальные частоты гармонического приближения при решении задачи о молекулярных колебаниях. Второе слагаемое – ангармоническое смещение колебательных состояний.

При оптимизации геометрии предполагалась плоская структура пара-, орто- и метаклорзамещенных бензойной кислоты $C_6H_5ClCOOH$. Для орто- и метаклорзамещенных бензойной кислоты рассматривались оба возможных конформера, определяемых взаимным расположением фрагментов $COOH$ и CCl .

Оптимизированные расчетные значения длин связей и валентных углов бензольного остова укладываются в интервалы $R_{CC} = 1.39-1.41 \text{ \AA}$; $R_{CH} = 1.08-1.09 \text{ \AA}$; $A_{CCc} = 117.6-122.1^\circ$; $A_{CCH} = 118.9-120.6^\circ$. Значение длин валентных связей $R_{CCl} = 1.75-1.76 \text{ \AA}$, $R_{C-C} = 1.49-1.50 \text{ \AA}$.

Существенно различаются соседние валентные углы A_{CCCl} для ортоконформеров бензойной кислоты (115.6° до 124.1°), что связано с влиянием соседней карбоксильной группы. Для пара- и мета- хлорзамещенных бензойной кислоты $A_{CCCl} = 119.3-119.4^\circ$.

Оптимизация геометрии для карбоксильной группы приводит к следующим результатам. $R_{C=O} = 1.21 \text{ \AA}$; $R_{CO} = 1.35-1.36 \text{ \AA}$; $R_{OH} = 0.97 \text{ \AA}$; $A_{OCO} = 121.3-122.3^\circ$; $A_{COH} = 106.1-106.9^\circ$.

При образовании димера имеет место увеличение длины связей $R_{C=O}$ и R_{OH} карбоксильного фрагмента на величину $\sim 0.03 \text{ \AA}$. Валентный угол A_{COH} меняется на величину $\sim 4^\circ$. Длина водородной связи $R_{O\dots H} = 1.7 \text{ \AA}$.

Результаты интерпретации колебательных спектров исследуемых соединений представлены в табл. 1-3.

Из рассмотрения исключены валентные и неплоские деформационные колебания связей CH (диапазон $3100-3000 \text{ см}^{-1}$ и $1000-800 \text{ см}^{-1}$ соответственно), а также колебания в области ниже 500 см^{-1} , имеющие низкую интенсивность в ИК и КР спектрах, как не представляющие интереса в задачах идентификации соединений.

Однако следует отметить, что хорошее согласие с экспериментом для указанных колебаний можно достичь лишь при использовании ангармонического приближения теории молекулярных колебаний.

Резонансное взаимодействие этих колебаний с деформационными колебаниями связей CH дает смещение полос в границах второго порядка адиабатической теории возмущения. Поэтому для изолированных хлорзамещенных бензойной кислоты оценить ангармоническое смещение полос в ИК и КР колебательных спектрах можно как использованием метода спектроскопических масс [11], так и применением процедуры масштабирования [15].

Весь набор фундаментальных колебаний исследуемых соединений можно условно разделить на три группы. Первая состоит из валентных и деформационных колебаний фенильного остова и не зависит от местоположения атома хлора относительно карбоксильного фрагмента. Вторая группа состоит из валентных и деформационных колебаний заместителей. Третью группу составляют колебания, идентифицирующие положение заместителей.

Согласно данным из таблиц 1-3, к первой группе следует отнести плоские валентные колебания связей $CC(Q)$ бензольного кольца и плоские деформационные колебания связей $CH(\beta)$ в диапазоне $1600-1400 \text{ см}^{-1}$, неплоские деформационные колебания связей $CH(\rho)$ в диапазоне $1000-800 \text{ см}^{-1}$, неплоские деформационные колебания связей $CC(\chi)$ в диапазоне $500-400 \text{ см}^{-1}$.

Колебания карбоксильного фрагмента следует считать характеристическими по частоте, форме и интенсивности. Интенсивны в обоих спектрах полосы, интерпретированные как валентные колебания связей OH (Q_{OH}), $\text{C}=\text{O}$ ($Q_{\text{C}=\text{O}}$), CO (Q_{CO}) и могут служить признаком спектральной идентификации карбоновых кислот. Деформационное колебание валентного угла карбоксильного фрагмента (β_{COH}) проявляется в двух диапазонах ($\sim 1360\text{-}1320\text{ см}^{-1}$ и $1190\text{-}1150\text{ см}^{-1}$). Полосы имеют сильную интенсивность в ИК спектрах, их также можно использовать как признак спектральной идентификации наличия карбоксильного фрагмента, однако следует учесть, что в данные спектральные диапазоны попадают деформационные колебания валентных углов связей CH бензольного остова. Такая ситуация имеет место и для мономера бензойной кислоты. К деформационному колебанию валентного угла A_{OCO} (β_{COO}) карбоксильной группы следует отнести полосу $\sim 660\text{-}620\text{ см}^{-1}$. Ее интенсивность позволяет идентифицировать парахлорзамещение в бензойной кислоте. Она уменьшается на порядок, оставаясь характеристичной по частоте, что характерно для ряда карбоновых кислот [3]. Для этой же цели можно использовать полосу, интерпретированную как неплоское деформационное колебание связи OH (χ_{CO} , R_{OH}). В паразамещении атома хлора в бензойной кислоте полоса смещается в низкочастотную область на величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$, интенсивность в ИК спектре снижается.

Валентное колебание связи CCl проявляется в диапазоне $1120\text{-}1070\text{ см}^{-1}$ для пара- и ортохлорзамещенных бензойной кислоты. В этот диапазон попадают и деформационные колебания бензольного остова соединений. Для метахлорзамещенной бензойной кислоты полосу $\sim 830\text{ см}^{-1}$, интерпретированную как валентное колебание связи CCl , можно использовать для идентификации, поскольку соседние полосы заметной интенсивности отстоят более чем на 100 см^{-1} . Деформационные колебания связей CCl лежат в низкочастотной области, имеют слабую интенсивность, для спектральной идентификации интерес не представляют.

Остальные колебания хлорзамещенных бензойной кислоты следует отнести к третьей группе. Для задачи идентификации Р-хлорзамещенной бензойной кислоты можно использовать сильную по интенсивности в ИК спектре полосу $\sim 1010\text{ см}^{-1}$. Для М-хлорзамещенной бензойной кислоты это колебание (γ) интенсивно в спектре КР.

Образование димера хлорзамещенной бензойной кислоты сказывается на частотах колебаний связи OH , участвующей в образовании водородной связи. Полосы, интерпретированные как валентные колебания связи OH смещаются в низкочастотную область на величину $\sim 500\text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные колебания связей бензольного остова. Резко возрастает интенсивность полос в ИК и КР спектрах. На величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область смещаются полосы, интерпретируемые как деформационные колебания валентных углов β_{COH} . Полосы на порядок интенсивнее, чем в мономерах. В высокочастотную область спектра (до $200\text{-}300\text{ см}^{-1}$) смещаются полосы, интерпретируемые как неплоские деформационные колебания связи OH (χ_{CO} , R_{OH}), однако лишь одна из них имеет сильную интенсивность в ИК спектре. Существенно возрастает интенсивность полос, интерпретируемых как валентные колебания связей $\text{C}=\text{O}$. Сама частота уменьшается на величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$. Для димеров, имеющих центр симметрии, проявляется правило альтернативного запрета в колебательных спектрах молекул [11]. Расщепление дублетов полос для колебаний бензольного остова не превышает 15 см^{-1} . Характер поведения полос в ИК и КР спектрах димеров хлорзамещенных бензойной кислоты совпадает с общими закономерностями проявления молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот [2].

Заключение

Результаты проведенных модельных расчетов геометрической и электронной структуры галоидозамещенных бензойной кислоты дают основание рекомендовать метод

функционала плотности DFT/b3LYP для построения структурно-динамических моделей замещенных карбоновых кислот.

Таблица 1 Интерпретация колебательных состояний Р-хлорбензойной кислоты

Форма Колеб.	$\nu_{\text{экс}}$ [19]	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма Колеб.	$\nu_{\text{экс}}$ [9]	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Тип симметрии A'						Q _{CCl} , Q	1041	1098	1076	33.2	32.3
Q _{OH}	3492	3771	3571	111	146	Q _{CO}	1095	1102	1075	222	11.8
Q _{C=O}	1698	1786	1753	418	147	γ	1013	1031	1017	43.7	1.47
Q, β	1590	1632	1590	111	153	γ	810	793	780	38.7	25.1
Q, β	1575	1608	1575	4.83	2.65	$\beta_{\text{OCO}}, \gamma$	-	677	668	14.5	0.67
β	1493	1519	1489	24.4	1.42	γ	630	642	636	1.35	6.77
β	1429	1430	1403	24.8	2.27	β_{CCO}	520	525	518	27.6	0.57
$\beta_{\text{CON}}, Q_{\text{CC}}$	1358	1365	1345	136	23.8	β_{CCO}	472	497	491	25.1	0.69
Q, β	1299	1334	1312	3.72	0.46	Тип симметрии A''					
Q, β	1299	1320	1293	4.44	0.85	$\chi, \rho_{\text{CC}}, \rho_{\text{OC}}$	762с	761	751	66.5	0.06
$\beta_{\text{CON}}, Q_{\text{CC}}$	1186	1211	1181	94.9	16.9	χ, ρ_{CCl}	685	693	661	31.1	0.05
$\beta_{\text{CON}}, Q_{\text{CC}}$	1175	1189	1163	150	46.2	$\chi_{\text{CO}}, \rho_{\text{OH}}$	549	564	571	58.6	3.06
β, Q	1130	1131	1118	1.90	2.17	χ, ρ_{CCl}	472	468	471	33.0	0.18

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в Км/Моль , в спектрах КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Таблица 2 Интерпретация колебательных состояний –О-хлорбензойной кислоты

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$ [10]		Конформер_1				Конформер_2			
	ИК	КР	ν_{Γ}	ν_{M}	ИК	КР	ν_{Γ}	ν_{M}	ИК	КР
Тип симметрии A'										
Q _{OH}	3581ср		3725	3539	55.4	164	3746	3559	64.8	152
Q _{C=O}			1788	1728	344	40.5	1816	1754	298	52.3
Q, β	1590с	1597с	1640	1587	38.9	48.8	1639	1586	32.1	43.0
Q, β	1569с	1579ср	1608	1556	3.49	5.17	1610	1559	14.6	10.4
Q, β	1477ср		1507	1460	17.3	2.88	1509	1462	31.0	3.73
Q, β	1435ос		1472	1427	56.3	3.11	1470	1425	27.0	0.25
$\beta_{\text{CON}}, Q_{\text{CO}}$			1396	1353	87.5	10.2	1374	1332	57.0	6.50
Q, β		1266ср	1323	1284	2.46	6.75	1326	1287	5.57	10.5
β	1286с		1292	1254	33.0	1.40	1298	1259	7.70	0.52
β_{CON}	1188ср	1189сл	1224	1188	222	28.6	1207	1173	235	29.3
β	1148сл	1150сл	1193	1159	4.80	9.53	1195	1161	22.3	7.61
β	1124сл	1131ср	1146	1114	8.52	11.3	1165	1132	44.6	1.49
Q _{CO}, β}	1103ср		1139	1107	95.5	0.51	1114	1083	68.6	2.90
β, Q	1050	1052о	1065	1036	10.7	18.7	1069	1040	9.59	27.2
γ, Q_{CCl}	1043с	с	1060	1030	42.9	17.8	1055	1026	115	12.8
γ			795	775	28.3	4.52	796	775	14.9	4.20
γ, Q_{CCl}	683сл	697сл	701	684	20.6	6.61	695	678	35.3	10.3
$\beta_{\text{OCO}}, \gamma$		644сл	642	627	40.7	3.38	646	630	45.0	0.15
β_{CCO}		540сл	526	514	9.21	1.61	526	514	11.6	3.63
$\beta_{\text{OCO}}, Q_{\text{CCl}}$	451сл	456ср	458	448	13.3	9.33	452	442	3.95	7.82
Тип симметрии A''										
ρ, χ	742ос	756сл	763	744	108	0.68	759	740	87.0	1.25
ρ, χ	709ср	710ср	718	701	46.4	2.09	712	694	47.5	0.70
$\chi_{\text{CO}}, R_{\text{OH}}$		610сл	631	616	57.0	6.67	614	599	75.8	7.35
χ, R_{CC}	419сл	432сл	438	428	6.64	0.36	433	423	9.01	0.40

Таблица 3 Интерпретация колебательных состояний –М-хлорбензойной кислоты

Форма колебаний	Конформер_1				Конформер_2			
	ν_T	ν_M	ИК	КР	ν_T	ν_M	ИК	КР
Тип симметрии A'								
Q _{OH}	3742	3556	64.7	166	3741	3554	64.8	175
Q _{C=O}	1808	1747	333	57.7	1808	1747	310.	54.5
Q, β	1641	1588	4.14	54.6	1641	1588	3.91	56.1
Q, β	1617	1565	50.1	6.71	1618	1566	29.8	5.42
β ,Q	1515	1467	21.9	1.76	1512	1465	8.80	0.56
β ,Q	1454	1409	16.8	0.85	1461	1415	62.5	2.77
β _{COH} ,Q _{CC} ,Q _{CO}	1383	1341	105	8.85	1382	1340	89.4	7.56
β ,Q	1346	1306	4.19	1.24	1346	1305	5.19	0.88
β ,Q	1313	1274	4.81	1.34	1306	1268	6.84	1.02
β _{COH} ,Q _{CC} ,Q _{CO}	1213	1178	256	32.1	1215	1180	339	34.8
β	1193	1159	27.7	3.71	1195	1161	57.1	3.44
β ,Q _{CCl}	1141	1109	68.6	3.40	1127	1095	58.8	1.57
β ,Q _{CCl}	1104	1073	14.1	5.09	1118	1086	0.48	0.61
β ,Q	1096	1066	98.3	1.76	1101	1070	19.6	7.26
γ	1017	990	3.09	34.1	1017	989	0.83	34.4
Q _{CCl} , γ	837	815	28.6	3.14	833	812	27.6	2.99
γ	698	680	40.8	10.3	697	680	67.5	7.80
β _{OCO} , γ	647	631	41.8	0.09	643	627	46.1	2.40
β _{CCO}	518	506	8.37	0.35	523	511	9.26	1.49
γ	409	400	3.89	4.81	413	404	5.60	4.65
Тип симметрии A''								
χ _{CO} ,R _{CO} , χ	771	751	107	0.21	768	748	105	0.76
χ , ρ	695	678	0.00	1.33	695	678	0.01	1.48
χ _{CO} , R _{OH}	627	612	104	6.12	627	612	108	5.52

Список литературы

1. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Киев: Наукова Думка, 1989, 159 с.
2. Элькин П.М., Джалмухамбетова Е.А., Гречухина О.Н.// Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2009. №1(5). С.25-26
3. Элькин М.Д., Шальнова Т.А., Пулин В.Ф., Колесникова О.В. // Вестник Саратовского гос. тех. ун-та. 2009. №1(37). С.109-114.
4. Nielsen H.H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared. // Handbook der Physik. 1953, V.37. P.173-313.
5. Olbert-Majrat A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. // Chemical Physics Letters 2009. V.468. P. 176-183.
6. Durlak P., Latajka Z. // Chemical Physics Letters 2009.V.477. P. 249-264.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.Caussian 03. Revision B.03., 2003. Pittsburg PA:. Gaussian Inc.
8. Antony J., Helden G., Meijer G., Schmidt B. // J. Chem.Phys. 2005. V.123. P.1-11
9. Sundaraganesan N., Anand B., Meganathan C., Joshua B.D. //Spectrochimica Acta. 2008. V.69. №3. P.871-879
10. Sundaraganesan N., Joshua B.D., Radjakoumar T. // Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2009. V.47. P.248-258.
11. Сврдлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. // М.: Наука, 1970. 550 с.
12. Green J.H.S., Harrison D.J.//Spectrochimica. Acta.1970. V.26A. № 8. P. 1925-1948.
13. Элькин М.Д., Эрман Е.А., Пулин В.Ф.// Жур. приклад. спектроск. 2008. Т.74. №5. С.565-568.
14. Элькин М.Д., Эрман Е.А., Гречухина О.Н.//Вестник Саратовского гос. тех. ун-та. 2008. №3(36). Выпуск 2. С.76-81
15. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. //Жур.. Физ. Химии. 2007. Т.81. №4. С.680-689.

Моделирование структуры и спектров гидроксизамещенных нафтахинона

М. Д. Элькин, Д.М.Нуралиева, Т.А.Шальнова, Джалмухамбетова

В рамках функционала плотности DFT/B3LYP проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров ряда полифенилов: нафталина, 1,4-нафтохинона, нафтазарина, спиназарина. Выяснен механизм образования внутримолекулярной водородной связи в соединениях.

Введение

Соединения, содержащие нафтазариновый фрагмент, известны как биологически активные соединения и лекарственные препараты. Отметим среди них эхинохром – субстанцию кардиологического и офтальмологического запатентованного препарата [1], а также спиназарин, этилспиназарин, этилмомпаин, этилизомомпаин. Эксперимент для них (ЯМР, масс-спектрометрия, спектры ИК) не дает возможности построить структурно-динамические модели указанных соединений, как это принято в молекулярной динамике. Реальный выход из положения – привлечь неэмпирические методы квантовой механики молекул (квантовой химии) [2], как это продемонстрировано, к примеру, в монографии [3]. Для предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний циклических и полициклических соединений предпочтение следует отдать методу функционала плотности $DFT/B3LYP/+G(d,p)$ [4]. Достоверность получаемой информации может быть подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных данных по геометрической и электронной структуре тех соединений нафтазаринового ряда, для которых имеется надежная интерпретация колебательных спектров, отражающая внутримолекулярную динамику соединений. К числу таких соединений относятся 1,4-нафтохинон, нафтазарин. Для полноты подобного исследования имеет смысл начать с известного полифенила – нафталина, соединения, колебательные спектры которого хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. В этом случае можно вести речь о влиянии различных заместителей на структуру сопряженных ароматических колец соединений полифенилового ряда [1].

При решении подобной задачи возникают вопросы учета ангармонических резонансов, оценки влияние межмолекулярного взаимодействия, выбора конформационных моделей. Это традиционные задачи молекулярного моделирования.

Построение структурно-динамических моделей соединений

Решение механической ангармонической задачи осуществлялось в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка [5], модельный гамильтониан которой имеет вид

$$H^{(v)} = 1/2\{ (P_s)^2 + (v_s Q_s)^2 \} + F_{srt} Q^s Q^r Q^t + F_{srtu} Q^s Q^r Q^t Q^u \quad (1)$$

Решением уравнения (1) является известное выражение

$$E^{(v)} = v_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

Здесь v_s частоты гармонических колебаний, n_s - колебательные квантовые числа, χ_{sr} ангармонические постоянные, которые позволяет оценить информационная технология «Gaussian-03» [4].

При отсутствии ангармонических резонансов, сдвиг полос фундаментальных колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ii} = 2 \chi_{ii}$ и $X_i = 1/2 \sum \chi_{ir}$. Этот вопрос подробно освещен в публикациях [7].

Структура исследуемых соединений представлена на Рис.1.

Оптимизация геометрии для полифенильных циклов показали, что расхождение с длинами связей бензольного кольца достигает 0.08 \AA , искажение углов не превышает 2.5° . Длина связи C=O в 1,4-нафтохиноне, нафтазарине, спиназарине равны соответственно $1.22, 1.24, 1.25 \text{ \AA}$. Валентные углы между этими связями и кольцевыми попадают в диапазон $117-123^\circ$. Длины связей гидроксильных групп в спиназарине $\sim 1.32 \text{ \AA}$, углы

меняются в диапазоне 104.9 -106.9°. Влияние атомного базиса сказывается во втором знаке мантиссы для валентных углов и третьем для валентных связей. Отметим, что нафталин имеет группу симметрии D_{2h} , остальные соединения имеют симметрию C_{2v} .

Таким образом, если рассматривать 1,4-нафтохинон, нафтазарин и спиназарин как кислородозамещенным нафталина, то изменение геометрической структуры сопряженных фенильных колец не оказывает существенного влияния на кинематическую часть модельного гамильтониана. В смещении колебательных полос доминирующую роль играют кинематические параметры (массы атомов и длины валентных связей) и электродонорные свойства заместителей, каковыми являются атом кислорода или гидроксильная группа. Для этого необходимо сопоставить результаты модельных расчетов колебательных спектров соединений. Такие данные представлены в таблицах 1-3.

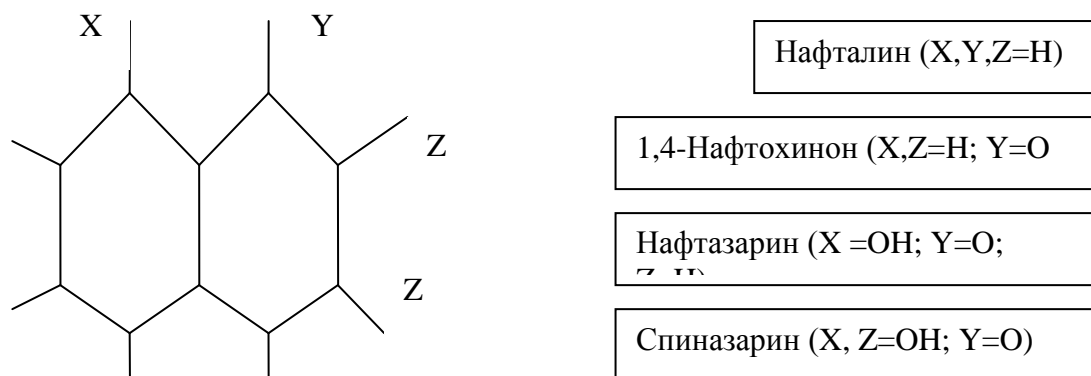


Рис. 1. Молекулярные диаграммы гидроксизамещенных нафтохинона

Таблица 1. Интерпретация спектра фундаментальных колебаний нафталина

Форма Колеб.	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{м}}$	КР/ИК	Форма Колеб.	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{м}}$	КР/ИК
Тип симметрии A_g					γ	506	519	513	8.54
qсн	3031	3164	3029	265	Тип симметрии				
Q, β , γ	1624	1671	1629	7.97	ρ, χ	782	798	787	114
Q, β , γ	1577	1613	1576	31.7	ρ, χ	476	488	479	21.7
Q, β , γ	1460	1491	1467	61.8	Тип симметрии				
Q, β , γ	1438	1492	1464	3.21	Q, β , γ	1592	1641	1604	4.88
Q, β , γ	1376	1398	1364	158	Q, β , γ	1506	1549	1513	9.08
Q, β , γ	1239	1270	1247	3.97	Q, β , γ	1387	1418	1390	5.08
Q, β , γ	1158	1172	1155	8.91	Q, β , γ	1267	1287	1277	7.04
Q, β , γ	1025	1046	1033	32.6	Q, β , γ	1128	1151	1135	4.78
Q, β , γ	758	773	761	38.1	Q, β , γ	1011	1036	1018	7.07
γ	512	520	515	15.9	γ	618	636	630	3.45

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , Интенсивности в спектрах ИК в Км/моль , в спектрах КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными (в конденсированном состоянии [8-12]) по колебательным спектрам соединений позволяет сделать следующие выводы:

1. Используемый метод DFT позволяет осуществить надежную интерпретацию фундаментальных колебательных состояний и хорошо согласуется с отнесением частот, предложенным в работах [8-12]. Имеющиеся отдельные расхождения можно объяснить тем, что эксперимент проведен для кристалла или расплава, а квантовые расчеты соответствуют свободной молекуле. Тем не менее, в 1,4-нафтохиноне удалось интерпретировать полосы в низкочастотном диапазоне (помечено *). Использование ангармонического приближения теории молекулярных колебаний существенно улучшает

согласие с экспериментом. Особенно это касается валентных и деформационных колебаний связей СН и ОН.

2. Замена атомов водорода кислородом в параположении одного фенильного кольца (переход от нафталина к 1,4-нафтохинону) существенно сказывается на плоских деформационных колебаниях углеродного каркаса –сопряженных фенильных колец (γ) и неплоских крутильных колебаниях (χ). Особенно это касается несимметричных колебаний. Для диапазона выше 1150 см^{-1} смещение полос, интерпретированных как валентные колебания связей СС и деформационных колебаний связей СН, не претерпевает существенного изменения, однако заметно отличаются интенсивностью. Напомним, что для нафталина, имеющего симметрию D_{2h} (у молекулы есть центр симметрии) имеет место правило альтернативного запрета на интенсивности [11] – колебания типов симметрии $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ проявляются в КР спектрах, $A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$ в спектрах ИК ($A1 \sim A_g+B_{3g}, B2 \sim B_{1u}+B_{2u}, A2 \sim A_u+B_{3u}, B1 \sim B_{1g}+B_{2g}$).

3. Замена атомов водорода в параположениях второго сопряженного шестичленного цикла 1,4-нафтохинона на гидроксильные группы приводит к молекуле нафтазарина. При этом частота валентного колебания связи О-Н снижается более чем на 300 см^{-1} по сравнению с соответствующей частотой гидроксильной группы в спиназарине [16], что может иметь место при наличии внутримолекулярного взаимодействия с атомом кислорода соседнего кольца. Действительно, результаты оптимизации геометрии нафтазарина для связи О-Н---О=C (между фрагментами X=ОН и Y Рис.1) дают значение 1.7 \AA ($R_{O-H} = 1.74\text{ \AA}$ в спиназарине [16]), что характерно для водородных связей. Прослеживается характеристичность полос валентных колебаний связи С=О по частоте ($\sim 1680\text{ см}^{-1}$ в 1,4-нафтохиноне, $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ в нафтазарине) и сильных по интенсивности в ИК спектрах для антисимметричных колебаний (тип B2) и в КР спектрах для симметричных (Тип A1). Указанные полосы могут быть использованы для идентификации соединений. Характер поведения остальных полос таким качеством не обладает. Более того, полосы, интерпретированные как валентные (Q_{CO}) и деформационные (β_{OH}) колебания гидроксильного фрагмента попадают в диапазон ($1250 - 1580\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний связей фенильных колец и деформационных колебаний связей СН. Здесь имеет место делокализация форм нормальных колебаний, что характерно для указанного диапазона и в нафталине (Q, β, γ). Этот факт подтверждается и классическими расчетами, представленными в монографии [8].

4. Замена двух атомов водорода гидроксильными группами в положениях Z (Рис.1) приводит к молекуле спиназарина. Для этого соединения имеются экспериментальные данные лишь для полос в области свыше 1600 см^{-1} . Поэтому для этого соединения квантовомеханические расчеты носят предсказательный характер. В работе [13] представлены такие расчеты, выполненные в различных атомных базисах. Характерным являются сильная интенсивность валентных колебаний связей ОН гидроксильной группы в положении Z (Рис.1). Согласно расчетам для симметричного колебания этот факт имеет место в КР спектре, для антисимметричного колебания – в спектре ИК. Частоты колебаний, согласно квантовым расчетам, практически не разделяются ($\nu_m \sim 3450-3452\text{ см}^{-1}$). Как и в нафтазарина, валентные колебания связей СО деформационные колебания гидроксильных групп (β_{OH}) спиназарина попадают в диапазон деформационных колебаний полифенильного остова.

Заключение

Для данного класса соединений методы функционала плотности DFT/B3LYP позволяют осуществить предсказательные расчеты геометрической структуры молекул, конформационных свойств различных по своей функциональности молекулярных фрагментов, дать интерпретацию фундаментальных колебательных состояний. Модельные расчеты позволяют проанализировать наличие внутримолекулярного взаимодействия, выяснить его механизм и характер проявления в колебательных спектрах, выявить полосы для спектральной идентификации соединений.

Список литературы

1. Якубовская А.Я., Похилло Н.Д., Мищенко Н.П., Ануфриев В.Ф. //Известия АН РФ. Сер. хим. 2007. № 4. С.788-791.
2. Минкин В.И., Б.И.Симкин, Р.М.Мендяев. Теория строения молекул. Р/Д.: Феникс, 1997, 386 с.
3. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов./ Саратов: СГТУ. 2002, 548 с.
4. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. GAUSSIAN 03. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003.
5. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию колебательных спектров./ -Л., Изд. ЛГУ. 1983. 223 с.
6. Элькин П.М., Эрман Е.А., Пулин О.В. // Журн. приклад. спектроскоп. 2009. Т.76. №2. С.170-175.
7. Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского государственного университета. Новая серия. Физика. 2009. Т.9. №1. С.24-30.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. -М.: Наука. 1970. 560 с.
9. Stenman F., Rasannen J. // Spectrochim. Acta. 1972. V.29A. P.405-410.
10. Girlando A., Ragazzon D., Pecule C. // Spectrochim. Acta. 1980. V.36A. P.1053-1058.
11. Paul S.O., Schutte C.J.H., Hendra P.J. // Spectrochim. Acta. 1990.V.46A. P.323-329.
12. Nonella M. // J. of Molecular structure 1996. V.132. P.7-21.
13. Элькин М.Д., Джалмухамбетова Е.А., Гордеев И.И. //Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2009. №3(7). С. 13-15

Таблица 2. Интерпретация спектра фундаментальных колебаний 1,4-нафтохинона

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	ν_{M}	ИК	КР	Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	ν_{M}	ИК	КР
Тип симметрии A1						$\gamma_{\text{ССС}}$	449	452	442	7.47	7.66
$Q_{\text{C=O}}$	1685	1736	1678	14.1	213	Тип симметрии B1					
Q_{β}	1604	1667	1612	29.3	8.74	ρ_{CH}	860	886	863	25.7	1.18
Q_{β}	1560	1614	1562	0.34	6.00	$\rho_{\text{C=O}}$	615	617	603	2.90	5.13
$\beta_{\text{C=O}}$	372	375	367	14.6	2.22	ρ_{CH}	769	784	764	83.5	0.04
Q_{β}	1325	1359	1318	12.2	1.53	χ	-	84	82	10.81	0.13
Q_{β}	1292	1313	1274	259	30.3	Тип симметрии B2					
β	1159	1186	1152	0.18	9.57	$Q_{\text{C=O}}$	1675	1741	1683	336	0.22
β	1144	1162	1129	30.0	49.0	Q_{β}	1586	1634	1581	61.1	62.3
β	1052	1070	1040	17.2	7.81	Q_{β}	1374	1389	1347	2.76	20.0
Q	1021	1035	1007	38.6	22.3	Q_{β}	1113	1133	1101	10.4	1.44
$\gamma_{\text{ССС}}$	692	703	686	1.51	8.96	γ	1058	1076	1046	4.91	0.34
$\gamma_{\text{ССС}}$	555	555	542	13.7	11.6	γ	750	766	746	3.77	1.49

Таблица 3. Интерпретация колебательных состояний нафтазарина

Форма	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	ν_{M}	ИК	КР	Форма	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	ν_{M}	ИК	КР
Тип симметрии A1						Тип симметрии B1					
q_{OH}	3080	3308	3154	147	255.	ρ_{OH}	871	883	860	102	1.29
$Q, Q_{\text{C=O}}$	1651	1706	1650	5.32	152	ρ_{CH}	824	839	818	147	0.78
Q_{β}	1599	1646	1592	1.32	67.1	$\rho_{\text{CO}}, \rho_{\text{C=O}}$	622	646	631	23.5	1.52
$Q_{\text{C=O}}, \beta_{\text{OH}}$	1564	1617	1565	174	42.7	Тип симметрии B2					
β_{OH}, Q	1457	1513	1466	0.13	50.0	q_{OH}	3080	3313	3159	39.9	15.5
Q_{β}	1409	1438	1394	25.9	224	$Q_{\text{C=O}}$	1617	1668	1614	459	0.28
Q, β_{OH}	1325	1381	1339	171	2.76	Q, β_{OH}	1581	1629	1576	16.3	55.7
Q_{CO}	1262	1316	1277	47.9	26.9	β, β_{OH}	1448	1495	1448	276	0.39
Q_{β}	1227	1251	1215	100	144	$\gamma, \beta_{\text{OH}}$	1396	1421	1378	108.	26.6
β	1144	1160	1128	98.3	21.5	$\gamma, \beta_{\text{OH}}$	1343	1388	1346	107	0.60
β	1097	1112	1081	41.2	28.5	Q_{CO}	1303	1349	1308	10.9	5.39
Q	948	962	936	0.57	32.7	β	1239	1259	1222	230	2.51
Q	622	622	607	13.7	52.4	Q, γ	943	960	935	15.4	0.02
$\gamma, \beta_{\text{C=O}}$	465	463	452	41.8	10.7	$\beta_{\text{CO}}, \beta_{\text{C=O}}$	622	645	630	13.2	0.07
γ	456	471	460	1.86	20.6	$\beta_{\text{CO}}, \beta_{\text{C=O}}$	490	502	491	9.76	2.36

Моделирование структуры и спектров продуктов гидролиза зомана

Е.А.Эрман, М.Д. Элькин, С.И. Татаринов

В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний продукта гидролиза зомана

Введение

В данной публикации излагаются результаты моделирования колебательных состояний для продуктов гидролиза зомана (*GD-agent*) - токсичного биологически активного соединения.

На первой стадии этого технологического процесса атом фтора токсичного фрагмента *X* замещается на гидроксильную группу *OH*. Зоман превращается в пинаколилметилфосфовую кислоту (РМРА). На второй стадии фрагмент *OP(OH)CH₃* РМРА замещается атомом водорода. РМРА разлагается, соответственно, на 2-пинаколил и метилфосфорную кислоту (МРА). За подробностями отсылаем к работе [1], где предлагается использовать возможности SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) при контроле над технологическим процессом ликвидации химического оружия группы *G-agents* (зарин, зоман, циклозарин). Отметим, что предложенная в [1] предварительная экспериментальная интерпретация ряда сильных по интенсивности полос в КР спектрах РМРА в диапазоне 400-1600 см⁻¹ для достоверности должна быть подтверждена теоретическим анализом колебательных состояний исследуемого соединения.

Осуществить такой анализ в рамках классического подхода [2] для фосфорорганических соединений не представляется возможным. Причины изложены в публикации [3].

Выход из положения – привлечение неэмпирических квантовых расчетов конформационных свойств и параметров адиабатического потенциала соединений [4]. Для фосфорорганических соединений, в том числе и для ряда *G-agents*, результаты подобных исследований представлены, к примеру, в публикациях [5-7].

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний РМРА

Для описания молекулярных колебаний во втором порядке теории возмущения можно использовать гамильтониан [8]

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt}Q^s Q^r Q^t + F_{srtu}Q^s Q^r Q^t Q^u \quad (1)$$

где v_s частоты гармонических колебаний (в см⁻¹); Q^a безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные.

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний

$$E^{(v)} = v_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r)(1 - \delta_{sr}) \quad (3)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r))(1 - \delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + 1/(v_t + v_r - v_s))(1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) \quad (4)$$

При наличии ангармонических резонансов состояниями расхождение резонирующих фундаментального и обертонового колебательных состояний можно оценить с помощью соотношения

$$2E = (v_s + v_r + v_t) \pm ((F_{srt})^2(2 - \delta_{rt})/8 + (v_s - v_r - v_t)^2)^{1/2} \quad (5)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями v_s и v_r снимает квартичная силовая постоянная F_{ssrr}

$$2E = (v_s + v_r) \pm ((F_{ssrr}/8)^2 + (v_s - v_r)^2)^{1/2} \quad (6)$$

Исходные конформационные модели РМРА задавались значениями двугранных углов между плоскостью мостика *СОР*, парафиновым и токсичным фрагментами. В табл. 1 приведены оптимизированные значения указанных углов для восьми возможных

конформеров. Отметим, что смена атомного базиса, как показано в работе [6], приводит к сдвигу расчетных значений двугранных углов не более, чем на 2.5° .

Величина валентного угла мостика COP для РМРА лежит в интервале $121-132^\circ$. Значения остальных валентных углов фрагмента $\text{OP}(\text{OH})\text{CH}_3$ изменяются в диапазонах: $B_{\text{OPO}} = 103-105^\circ$, $B_{\text{OP=O}} = 115-118^\circ$, $B_{\text{OPC}} = 100-102^\circ$, $A_{\text{OPO}} = 112-113^\circ$, $A_{\text{OPC}} = 102-105^\circ$, $A_{\text{O=PC}} = 116-119^\circ$. Отличие валентных углов парафинового фрагмента РМРА от тетраэдрических значений не превышает 3.5° .

Для длин валентных связей оптимизация геометрии РМРА приводит к следующим значениям (в \AA): $R_{\text{CC}} = 1.52-1.54$, $R_{\text{CH}} = 1.09-1.10$, $R_{\text{CO}} = 1.46-1.47$, $R_{\text{OP}} = 1.60-1.62$, $R_{\text{P=O}} = 1.48-1.49$, $R_{\text{PO}} = 1.63-1.64$, $R_{\text{PC}} = 1.80-1.81$.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний конформеров РМРА в таблице 2 сопоставлены с результатами проведенной обработки спектрограмм из [1].

Из рассмотрения исключены валентные, деформационные и крутильные колебания метильных групп (CH_3) парафинового остова. Эти колебания хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами и совпадают с экспериментальными данными из монографии [2].

Замена атома фтора токсичного фрагмента в зомане на фрагмент OH приводит к появлению в спектре фундаментальных колебаний дополнительно трех полос, интерпретируемых как валентное колебание связи OH (ν_{OH}), деформационное колебание валентного угла POH (β_{POH}), неплоское деформационное колебание типа χ_{OH} [2].

Первое колебание лежит в диапазоне $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$, соответствующие этому колебанию ИК и КР полосы интенсивны, что характерно для кислот [2], и может служить надежным идентификационным признаком присутствия различных конформеров РМРА. Однако, в работе [1] экспериментальные данные для указанного спектрального диапазона не приводятся.

Для идентификации продуктов гидролиза можно использовать сильную по интенсивности в спектре ИК полосу, интерпретируемую как валентное колебание двойной связи $\text{PO}(\text{Q}_{\text{P=O}})$. В зомане эта полоса $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$. В РМРА указанная полоса смещается в низкочастотную область на величину $\sim 50 \text{ см}^{-1}$.

Деформационное колебание валентного угла POH (β_{POH}) для РМРА попадает в диапазон $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ для конформеров К1, К2, К5-К8 и $\sim 960 \text{ см}^{-1}$ для конформеров К3, К4.. Полоса данного колебания может быть использована для идентификации конформеров, однако надо учесть, что в указанном диапазоне для конформеров К1, К2, К5-К8 РМРА проявляется на порядок более сильная по интенсивности ИК полоса, интерпретируемая как валентные колебания связей мостика $\text{COP}(\text{Q}_{\text{CO}}, \text{Q}_{\text{OP}})$. Данное колебание отличается высокой интенсивностью в ИК спектре [7].

В диапазон $700-820 \text{ см}^{-1}$ попадают валентные колебания токсичного фрагмента. Сильной по интенсивности в ИК спектре РМРА, согласно модельным расчетам, является полоса $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, интерпретируемая как валентные колебания связей PO и PC . В ИК спектре зомана полоса в этом диапазоне также выделяется по интенсивности.

Идентификацию конформеров можно осуществлять по полосе деформационного колебания угла мостика, связывающего парафиновый и токсичный фрагменты (β_{COP}). В конформерах К1-К3, К6 полоса $\sim 730 \text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивная в спектре КР. Для остальных конформеров указанному колебанию соответствует полоса $\sim 570 \text{ см}^{-1}$.

КР полосы в диапазоне ниже 1400 см^{-1} имеют слабую интенсивность, что подтверждается теоретическим расчетом. Для спектральной идентификации соединений в процессе гидролиза они, на наш взгляд, мало информативны. Исключение составляет средняя по интенсивности полоса в диапазоне $650-720 \text{ см}^{-1}$, интерпретируемое как валентные колебания связей $\text{PC}(\text{Q}_{\text{PC}})$ и $\text{CO}(\text{Q}_{\text{CO}})$. Эксперимент, приведенный в работе [1], этот факт подтверждает. Однако, согласно работе [6], данная полоса проявляется в спектрах зарина и зомана.

Модельные расчеты указывают на сильную интенсивность в спектре КР полосы в диапазоне 3600 см^{-1} , интерпретированной как валентное колебание связи OH .

Характеристичность этого колебания по частоте, форме и интенсивности является надежным идентификационным признаком. Отметим, однако, что наличие межмолекулярного взаимодействия, проявляющееся в эксперименте для конденсированных состояний вещества, смещает эту полосу в низкочастотную область на величину $\sim 300 \text{ см}^{-1}$.

Затруднено, на наш взгляд, использование для спектральной идентификации продуктов гидролиза спектрального диапазона $400\text{-}500 \text{ см}^{-1}$, полосы которого интерпретированы как деформационные колебания (β_P, α_P) валентных углов с центральным атомом фосфора.

Интересным представляется результат модельного расчета для деформационных колебаний связей СН метильной группы ($\beta_{\text{СН}}$) токсичного фрагмента ($890\text{-}950 \text{ см}^{-1}$). Имеет место смещение полос в низкочастотную область на величину $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ при переходе от зарина к IMPA. Интенсивности в ИК спектрах тоже меняется.

Интерпретация наиболее интенсивных линий в спектрах 2-пропанола (для сравнения) и 2-пинаколина, как продуктов второй стадии гидролиза зарина и зомана приведена в табл.3. Интерес представляет полоса $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к колебаниям связи ОН, для которой, согласно модельным расчетам, имеет место снижение на порядок интенсивности в ИК спектре по сравнению с IMPA и РМРА. Сама полоса смещается в высокочастотную область на величину $\sim 70 \text{ см}^{-1}$, что можно использовать в задачах спектральной идентификации продуктов гидролиза на каждой стадии процесса.

Заключение

Проведенный численный эксперимент, полученные результаты анализа геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала соединений группы G-agents дают основание предполагать, что используемая методика позволяет осуществлять построение структурно-динамических моделей фосфорсодержащих соединений.

Таблица 1. Вычисленные значения двухгранных углов РМРА

Углы	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
D _{ССОР}	-133.3	-130.4	-143.8	-110.4	-82.9	146.7	108,9	-82,9
D _{ССОР}	100.2	103.1	89.6	20.1	49.5	-86.4	-21,3	49,5
D _{НСОР}	-17.9	-13.6	-28.0	136.5	164.3	31.6	-137,6	164,3
D _{СОРФ}	-78.3	101.1	-98.6	-84.4	103.1	-74.8	75,4	103,1
D _{СОР=O}	45.3	-23.6	24.8	39.6	-21.7	48.8	-49,6	-21,7
D _{СОРС}	173.9	-153.0	152.4	166.6	-150.6	177.2	-177,4	-150,6

Список литературы

1. Inscore F., Gift A., Maksymiuk P., Farquharson S. // SPIE. 2004. V. 5585. С.46-52
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А, Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул.- М., Наука, 1970, 559 с.
3. Мясоедов Б.Ф., Грибов Л.А., Павлючуко А.И. // ЖСХ. 2006. Т.47. №1. С.449-456.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and auth. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2003.
5. Элькин М.Д. Колесникова О.В. // Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2006. №7(20). С.8-16
6. Элькин М.Д., Колесникова О.В., Гречухина О.Н. //Вестник СГТУ. 2008. №2(32). Выпуск 1. С.105-112.
7. Элькин М.Д., Татаринов С.И., Степанович Е.Ю. // Журнал приклад. спектроскопии. 2010. Т.77. №4. С. 517-521.
8. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров, Ленинград, изд-во ЛГУ 1983, 324 с.
9. Элькин П.М. Шальнова Т.А., Гречухина О.Н. // Известия Саратовского госуниверситета. Новая серия. Физика. 2009. Т.9. №1. С.24-30.
10. Infrared spectra of Methanol, ethanol, and n-propanol. J. of Research of Natural Bureau of standarde. 1952. V.48. N4. P. 281-286

Таблица 2. Интерпретация колебательного спектра конформеров РМРА

Форма колебаний	ν_{max} [cm^{-1}]	ν_{H}	К1		К2		К3		К4		К5		К6		К7		К8	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q _{OH}		3641	117	71	106	61	623	55	608	67	103	54	117	66	110	66	104	56
β_{OH}	1300	1312	40.7	0.5	42.5	0.5	42.5	0.4	42.4	0.5	40.6	0.5	40.6	0.4	39.5	0.5	40.3	0.5
Q _{D-O}	1215	1234	203	3.2	199	3.1	130	4.3	150	6.0	187	3.8	225	4.0	191	4.6	189	3.5
$\beta_{\text{Q}_{\text{CO}}\text{Q}_{\text{CC}}}$	1055	1037	17.2	3.8	12.8	4.6	19.4	4.0	60.1	4.5	88.8	3.4	18.7	5.2	84.2	4.7	91.3	3.7
β_{OH}	1005	998	50.5	3.9	25.5	2.6					34.7	3.1	49.0	3.0	38.7	3.6	34.9	2.8
	965	958					215	4.1	122	3.7								
Q _{CO} Q _{CC} Q _{OP}	993	992	80.4	1.8	109	2.0	46.1	1.2	93.6	2.8	137	4.2	102	1.8	115	3.0	140	4.1
β	965	981	87.1	0.9	66.4	1.4	25.3	1.3	22.1	0.7	65.2	0.8	67.1	1.2	28.3	0.7	32.9	1.1
Q _{OP} Q _{CO} β		943	361	2.8	386	1.4	305	2.6	156	2.9	263	2.0	340	2.8	234	3.4	148	1.5
β	940	937	1.4	0.0	25.2	0.1	6.2	0.1	1.6	0.1	3.7	0.4	2.9	0.0	0.7	0.1	94.4	1.3
β_{OH}		919	102	0.9	72.8	0.7	99.0	0.6	131	0.8	52.1	0.7	91.6	0.9	99.3	0.7	71.4	0.8
Q _{CC} β	900	912	17.3	12.1	22.5	12.1	51.9	12.7	119	12.9	15.7	9.8	20.2	12.0	30.5	12.2	11.9	10.2
β'	875	890	27.6	1.9	39.5	2.8	50.0	2.4	67.8	2.7	45.9	2.5	34.1	2.8	29.6	2.2	47.6	2.6
Q _{PO} Q _{PC}	780	812	166	1.6	164	1.6	150	1.9	131	2.3	168	2.2	152	2.0	174	1.6	167	2.0
Q _{PC} Q _{OP} Q _{CO}		771	26.1	3.3	36.5	3.7	34.2	2.8	55.9	4.3	51.7	5.9	24.0	3.5	48.8	4.3	54.1	6.1
$\beta_{\text{OP}}\text{Q}_{\text{PC}}$	730	723	18.2	24.	13.1	23.4	17.9	22					21.7	23				
		570							12.6	2.7	7.6	5.7			14.0	3.2	8.7	5.6
Q _{PC} Q _{CC}		702	9.0	1.5	8.5	1.9	13.3	2.3	7.2	2.0	6.2	1.9	8.6	1.9	5.5	1.7	5.2	1.7
β_{C}		671							10.7	22.4	5.0	21.1			10.0	24	5.6	21
	510	523	8.2	7.3	8.5	7.5	3.3	6.4					4.7	6.1				
$\beta_{\text{B}}\beta_{\text{C}}$		488	13.7	1.8	12.9	1.6	35.3	2.8	27.9	4.2	11.4	2.4	23.5	3.2	14.7	4.2	13.1	2.8
β_{P}		469	22.9	2.4	24.2	1.7	6.1	1.9	5.5	1.4	22.6	1.0	20.5	2.2	2.7	1.3	21.5	0.9
$\beta_{\text{B}}\beta_{\text{C}}$	420	432	35.5	1.6	31.5	1.6	22.3	1.0	35.6	2.5	38.8	3.4	8.7	1.7	54.6	1.8	33.2	3.3
$\beta_{\text{B}}\beta_{\text{C}}$		407	2.1	1.2	52.1	2.2	25.2	2.2	20.6	1.1	32.0	1.6	36.6	1.7	5.4	1.9	29.4	1.6
$\beta_{\text{B}}\beta_{\text{C}}$		383	25.1	2.0	2.9	0.3	12.5	1.3	11.2	1.5	9.0	0.2	14.3	1.3	26.4	1.6	6.5	0.2
$\chi_{\text{OH}}\beta_{\text{C}}$		324	19.0	1.3	19.3	0.3	6.9	1.1	16.4	0.6	4.8	0.2	1.1	0.3	10.5	0.4	2.0	0.4
χ_{OH}		297	44.9	0.9	19.1	1.3	3.2	0.4	23.3	0.4	64.3	1.6	43.8	1.3	36.8	2.5	62.4	1.1

Таблица 3. Интерпретация колебательного спектра 2-пропанола и 2-пинаколила

2-пропанол						2-Пинаколил				
Форма Колеб.	$\nu_{\text{эксп}}$ [10]	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма Колеб	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Тип симметрии A'						Q _{OH} β _{осн} β _{сон,β} Q,β Q _{со} β _{сон,β}	3844	3649	19.3	64
Q _{OH}	3687	3806	3627	13.1	62		1426	1382	29.5	0.6
β _{сон, β_{осн}}	1382	1427	1376	48.4	12		1287	1250	46.9	2.3
β, Q _{со}	1180	1183	1158	27.6	2.5		1227	1191	22.1	2.8
β _{осн,β}	1088	1092	1068	86.9	0.1		1125	1094	29.8	2.2
Тип симметрии A''						β _{сон,β} Q, β _{сон, Q_{со}} Q _{со,β} Q, β _{осс} xx _{OH} *	1057	1028	22.1	3.0
Q _{со,β}	940	963	943	22.8	6.7		1016	989	26.8	2.9
Q, β, β _{осн}	1110	1145	1114	17.2	3.3		923	898	23.7	6.8
β _{осс}	422	429	421	32.0	0.6		715	698	1.12	10
xx _{OH} *	288	305	-	97.9	2.8		286	280	81.5	2.1

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в Км/Моль, в спектрах КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м}$

АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК КАК СРЕДСТВО НАУЧНОГО ОБЩЕНИЯ

Development of Language Proficiency for Specific Teaching Needs (online resources)

Yu. A. Martynova

This article focuses on online educational resources widely available nowadays. Such programs can serve as a contribution to the continuing education of teachers of English, making them aware of discursive classroom practices and teaching management. Still the right choice of a program answering the needs of objectives to be reached and knowledge to be constructed remains a major challenge. The paper offers a short survey of some online educational programs.

Introduction

Today the Internet provides a great diversity of various online resources for teaching. Providing great online learning resources inspire teachers and students develop their skills in mastering English, online programs can support classroom teaching and work alongside teacher's current print resources.

An experienced teacher genuinely interested in personal and professional development is fully committed to succeed using educational sites. Most of them offer a wide range of discussion issues that have proven necessary and relevant for the teachers involved, given their heterogeneous backgrounds and gaps of different natures. These sites make possible to develop the language proficiency for specific teaching needs, study habits, teaching management, as well as abilities related to materials designs. Still the right choice of a program answering the needs of objectives to be reached and knowledge to be constructed remains a major challenge.

All the sites of the kind can be divided roughly into those for teachers and programs for students. In this paper we will discuss only teaching English resources, directed to the teachers mostly.

Theoretical Framework

Every site offering an educational program tries to prove that this very program is the best of the kind. The challenge for a teacher of English is to choose the one fully answering his or her needs. Critical thinking is necessary.

There are many approaches to and definitions of critical thinking. We will use the definition that was given by Garrison and Anderson: "critical thinking is thinking that facilitates judgment because it relies on criteria, is self-correcting, and is sensitive to context" [1]. It separates the notion from its general philosophical concept and makes it possible to understand critical thinking as a target for higher education and as a means to achieve higher levels of understanding. Scholars from Pontifical Catholic University of San Paulo [2] have conducted a special investigation, trying to create a methodological base for critical thinking in considering face-to-face and on-line teacher-training programs. They have come to the conclusion that as professionals, teachers have to make good judgments about their own practice and about the subject matter of their practice. It is important for a teacher to develop critical thinking not just as a process, but also as a process which tries to develop a product. As we read in the work, devoted to critical thinking, it "involves using knowledge to bring about reasonable change. Minimally the product is a judgment; maximally, it is putting that judgment into practice" [3].

Stages of taking a decision include taking an issue or a problem that emerges from experience (initiation phase) to a brainstorming arena (exploration phase), and finally considering the application of new meanings and solutions in real world situations (resolution phase).

Methodology

Continued reflection upon the Internet teaching resources can give a contribution to the continuing education of teachers of English as critical professionals, aware of discursive classroom activities, able to analyze them in the light of objectives to be reached and of the knowledge constructed by teachers and learners. This aim necessarily implies a view of continuing education as a process that enables the teacher to educate herself as she moves on in her task as an educator.

As revised material shows, bringing the learning community comes first. In other words interaction in the on-line course is necessary to make the participants feel members of the group, when they first meet in a “foreign” context. One of the criteria that the offered resource is good is précised and detailed instructions for modeling interactive conversation. When modeling is scarce and instructions are too general, one-way serial monologues are a common rule. An example of a really useful and professional site is <http://www.teacher-of-english.com>. The resource site Teacher-of-English.com was created in September 2008 by English teacher Martin Grundy. Martin has over 12 year experience of teaching English in secondary schools in the North West of England and has been a GCSE examiner for the WJEC for six years.

Teacher-of-English.com is a fast growing education resource used by hundreds of teachers across the world. Specializing in English and English Literature from primary to GCSE, the online Teacher-of-English resource bank offers 4,000 pages of teaching materials, schemes of work, lesson plans and teaching tools, all created by English specialists.

Teacher-of-English.com offers also fully editable PowerPoint based resources using ICT to add another dimension to the teaching of English and enabling teachers to adapt the content to suit their specific needs. To accompany the PowerPoint based resources Teacher-of-English.com also contains an expanding selection of worksheets to use in the classroom. All of Teacher-of-English.com’s resources can be downloaded and used offline and stored digitally, saving paper and maximizing flexibility.

Another powerful and flexible at the same time teaching resource is the Illinois Online Network (ION). It is a collaboration of all community colleges in Illinois and the University of Illinois working together to advance utilization of technology enhanced and Internet-based instruction and service (www.ion.illinois.edu/resources/tutorials).

ION is always trying to further the knowledge of online education. In the course of the research and practice the runners of the site come across many best practices in online teaching. The content represents a compilation of those activities to help instructors plan their online and hybrid courses. A complete description of each activity is given, along with examples when possible. Common educational uses of each activity are discussed as well as common educational objectives. Furthermore, teaching strategies for the given activity are provided. A great deal of materials is primarily directed towards the use in senior high school and higher education. The site also represents evidence that many quality educational activities are possible and feasible in the online classroom.

Another online resource that seems worth being mentioned is Teaching Treasures™ (teachingtreasures.com.au). Within this web site a teacher will find thousands of unique teaching tools, online interactive activities, educational games, projects, worksheets and many other resources to help with the daily learning adventure of his or her students, teachers may even find a new teaching or learning strategy that may assist some students.

At Teaching Treasures™ a teacher can find many useful teaching tools and activities. The teaching training tools and supplies have been designed to encourage enjoyment in learning, research skills, thought process, individual and collaborative learning. The authors also provide some teaching strategies that may help the students to develop their language skills.

This site gives the real possibility to enhance personal current educational training program. It offers worksheet supplies and the teaching tools areas. In the teaching tools area a

teacher will find thousands of unique worksheets that come with helpful teacher notes, answers and extra suggested activities. What is even more important: some of the tools also refer to online interactive activities.

In addition to all the educational materials and teaching supplies that can be purchased from this site, the authors provide links pages to other sites that supply many other helpful online resources.

Conclusions

There is no possibility to enumerate all the sites dedicated to English teaching, and that was not the aim. In this paper we have focused on the most general principles of choosing the right resource – critical thinking, and a possibility to interact while working. If a teacher uses an online program, his presence should be manifested in several areas and by different agents. All instructions and modeling units that were planned and made available to students as part of the course must be considered as a form of teaching presence. Such instructions and modeling units have to engage participants into a lively discussion, into a participative cooperation and collaboration for text production. Banks of free online teaching resources tend to vary in quality; moreover, because these sites are so diverse, categorization by proficiency level can be inconsistent. Still, used with care, such resources can definitely be of value.

Below is a list of online resources designed to assist and inspire high school teachers as they plan their English lessons. And if you still haven't found what you're looking for, explore one of the sites enumerated. Each contains extensive lists of links to sites on English-teaching and special education

General-use sites

1. Adult Education ESL Teachers' Guide

(<http://humanities.byu.edu/elc/teacher/teacherguidemain.html>)

Beginning and Intermediate Lesson Plans and Accompanying Teacher Training Modules. The site also presents a general orientation for teaching of ESL.

Adult Learning Activities from the California Distance Learning Project

2. Azar Grammar Exchange

(http://www.pearsonlongman.com/ae/azar/grammar_ex/index.html)

Online Resource for ESL Teachers and companion website to the Azar Grammar Series, providing a forum where teachers can share ideas, questions, and grammar-teaching materials.

3. BBC Skillswise

(<http://www.bbc.co.uk/skillswise/words/index.shtml>)

Skills-based BBC site full of worksheets, fact sheets and fun on-line games and quizzes to help practice spelling, punctuation, grammar, reading comprehension, etc. There is also a section for tutors which provides further teacher support and ties materials into curricula in the U.K.

4. Best of the Reader

(<http://bestofthereader.ca>)

An online series of e-books called Best of The Reader. The content is based on some of the best stories from the last 27 years of the newspaper. There are 12 e-books and a 2010 calendar of special days and holidays, and a teachers' Guide. The material is organized by topics: People and Jobs, Special Days and Holidays, Many Ways to Help, Families, Keeping Safe, Sports, Amazing Stories, Canada's Aboriginal People, and Word Games and Puzzles, Recipes, Canada and Your Health. Each e-book has 6 to 8 stories with exercises and an answer key.

Photographs, maps and illustrations are also included. The stories are written at three levels of reading ability, according to the levels Acosta developed for use in The Westcoast Reader.

5. Business Emporium

(<http://www.emse.fr/~yukna/business/businessemporium.html>)

Business-oriented vocabulary quizzes tests, eccentric and ESL Business lessons as well as tools to help teach or master the T.O.E.I.C (Test of English in International Communication). Fun yet informative activities with detailed instructions for tomorrow's class, homework or tutorials in Business English.

6. Canadians and Their Government

(<http://www.pch.gc.ca/special/gouv-gov/cont-eng.cfm>)

A resource guide containing ready-to-use material for various types of learning environments. The activities use creative tasks, role-playing, research and discussion-oriented tasks to illustrate how government works. The information provided within the guide gives a comprehensive and concise explanation of how Canada has developed, and continues to develop, as a strong democratic country.

7. CNN Student News

(<http://www.cnn.com/studentnews/>)

Student-oriented CNN site with podcasts, transcripts, one-pagers, maps etc.

8. Complete Lexical Tutor

(<http://www.lextutor.ca/>)

Under the 'Tutorial' title on the left—you will find links to resources and tools for teaching ESL vocabulary. In the middle, there is also a 'Research' list with tools for use in analyzing the vocabulary of texts.

9. Dave's ESL Café

(<http://www.eslcafe.com/>)

One of the oldest and most enduring sites for ESL teachers, including an 'Idea Cookbook'(in the menu on the left) with lists of materials under a series of headings such as 'Business English', 'Games', 'Grammar', etc; these are mostly explanations of activities (often quite detailed), not actual worksheets.

10. E. L. Easton's English Online

(<http://eleaston.com/>)

A teacher's resource website with links to materials for teaching such as country profiles, holidays, libraries and museums, pronunciation, sports and teaching ideas as well as links to online courses in English and other useful ESL websites.

11. Randall's ESL Cyber Listening Lab

(<http://www.esl-lab.com/>)

A site with recordings of "everyday conversations with adult and children's voices", rated at "easy", "medium" and "difficult", and supported by vocabulary tips, vocabulary work, and interactive comprehension questions. The audio files may not be downloaded, but they can be used in class; the print materials supporting them can be downloaded and printed out for student use (see full details in "Randall's Copyright Notice"). Note: there are few if any truly low-level materials here; the "easy" listening passages tend to be at least CLB 4-5.

12. RCI – Radio Canada International

(<http://www.rcinet.ca/rci/en/>)

Upper Intermediate to Advanced (CLB 5-7) learners can read national and world news, listen to web radio and daily/weekly programs on immigration news and stories, plus much more.

References

1. Garrison D.R., Anderson T. 2003 E-Learning in the 21st Century: A framework for research and practice. New York NY: Routledge Falmer. P. 213.
2. Maria Antonieta Alba Celani and Heloisa Collins Pontifical Catholic University of Sao Paulo // AILA Review 2005. V. 18 P. 44.
3. Garrison D.R., Anderson T. and Archer W. // American Journal of Distance Education 15. 2005. N 1. P. 7-23.

ESP: Decoding the Message

Svetlana V. Eremina, Alexander B. Pravdin

The paper deals with a problem of decoding the message of the ESP texts faced by the English language learners whose specialization is that of natural science. The paper presents some useful tools for decoding the original author's message by reconstructing logical steps marked by textual links. Under textual links the authors of the present article understood not only conjunctions and introductory words of the text, but also syntactical patterns used by the authors to let the reader follow the process of developing the original author's message and to underline the most essential points of the text.

Introduction

Despite the fact that ESP terminology is "lingua franca" for students of science, since pronunciation of terms in English and Russian are very often similar, and despite the fact that ESP grammar is learnt, still decoding the message of the ESP text is not a trivial task.

The problem is in asynchronous process of learning English. English learners are often misguided by the task of developing reading skills. Unfortunately, developing reading skills is thought of as a trained oral practice, which is taken separately from the total process of English learning, and translation is understood as a process of finding the most adequate variants of translating separate words. Thus, very few English learners realize that reading and translation have one aim, that is, decoding the author's original message.

Every learner develops his own algorithm of decoding the message, but we would like to provide you with some general idea of what should necessarily be done with the ESP text to understand it properly, to render the message without much loss, that is, to decode the author's original message.

In order to facilitate the process of decoding the message and to diminish the amount of loss of information one should reconstruct the links of the body of author's message. Tools to reconstruct the links of the author's message are in the field of ESP grammar, namely, Syntax used in the functional style of scientific literature in English.

Sometimes grammar is considered by the learners as an additional pitfall to avoid while learning English, whereas it is the major tool in reconstructing the links of the author's message. It should be considered not as a separate piece of knowledge with no connection to the other skills developing, but considered as a helpful tool to comprehend every small detail of the author's message and understand the author's attitude to what is said.

Analysis

Various grammatical phenomena met in the ESP text are common to General English but they are used specifically:

Passive voice is used to shift the accent from the doer of the action to the result of a certain scientific activity, for, often the result is more important, or the doer is a laboratory, a

plant, that is a team of co-workers. For example, The notation **is** the same as previously **used**. (Instead of I use the same notation.)

Impersonal sentences or sentences with the formal subject are used to express a more generalized idea of the author. E. g. It has been observed that some nuclei did not fission at once when excited but waited for a measurable time.

It should be borne in mind...

It may be seen...

One may readily see...

Various forms of modality **are used to express the author's attitude toward the discussed activity**. E. g. Contrary to what one **might** expect, when he allowed the water to cool, the tube of first remained filled to the top.

Non-finites are aimed at more generalized presentation of the activity. These forms are also aimed at absence of need to present time of action. E. g.

He remembers **their having carried out** quantum-mechanical probabilities [1].

Photons with a billion times more energy than photons of visible light exhibit properties once thought **to belong** to hadrons: the class of particles that includes the proton and the neutron [1].

Emphatic constructions serve as logical links or contextual links of the text, which can be most helpful to understand the author's message. E. g. **It is this** method **that** yields a time exposure of the nucleus [1].

This problem **did** involve a number of difficulties [1].

Of great interest are the experiments to be performed next month [1].

Elliptical constructions are used to provide contextual links with what was said before either by the author, or on the subject. E. g. **Designed in the best scientific tradition**, these laboratory experiments were aimed at checking and improving the theory.

Length of a terminology unit can be different. It is connected with the demand of a construction of a multi-word term. Very often its left attribute is a brief description of its compound parts (if it is a technical term), or a number of properties (if it is a scientific one). E.g. They already exist as thermostats, **automatic gyrocompass ship-steering systems, self-propelled missiles** – especially those that seek their target – **anti-craft fire-control system, automatically-controlled oil-cracking stills, ultra rapid computing machines**, and the like.

Textual and contextual links of the style of scientific literature may be implicit as well as explicit. The main forms of presenting the scientific material such as simulation, description, discussion and making conclusion have a verbal explicit form with using specific syntactical patterns. The specificity of style of the ESP text implies presence of specific verbal textual links that help to follow the process of author's reasoning and concluding. Those are conjunctions, conjunction words, introductory phrases. All of them have their system function, e. g. **listing the parts of information** (first, firstly, second, secondly, finally, etc.); **emphasizing separate parts of information** (moreover, furthermore, too, again, as well, etc.); **expressing similarities of ideas** (in the same way, in addition to this, this could be supported by, etc.); contradicting ideas discussed in text (on the other hand, in fact, on the contrary, whereas, conversely, etc.); assuming correctness/incorrectness of the ideas (however, although, nevertheless); referring to the ideas mentioned above (for example, the former, the latter, that is, etc.), expressing or giving reasons (since, because, for), summarizing the ideas (in short, briefly, thus, therefore, accordingly, etc.).

Demonstrative pronouns such as this (these), that (those) provide contextual links bringing the reader to something mentioned above.

It is worth mentioning a specific form of textual (as well as contextual) links that are substitutive pronouns that of, those of and that+participle. See the example:

“To cover this aspect of communication engineering we had to develop a statistical theory of the amount of information, in which the unit of the amount of information was that

transmitted as a single decision between equally probable alternatives. This idea occurred at about the same time to several writers, among them the statistician R. A. Fisher, Dr. Shannon of the Bell Telephone Laboratories, and the author. Fisher's motive in studying this subject is to be found in classical statistical theory; that of Shannon in the problem of coding information; and that of the author in the problem of noise and message in electrical filters." [2]

The analysis of grammatical peculiarities of the text reveals the specificity of syntax of any ESP text: first person narration is used here in order to involve the reader in the process of the author's simulation or either being lectured. Usage of the present continuous produces an impression of the picture being unfolded before of the reader's eyes making one the participant of the action.

"Today **we are coming** to realize that the body is very far from a conservative system, and that its component parts work in an environment where the available power is much more limited than **we** have taken it to be. The electronic tube has shown **us** that a system with an outside source of energy, almost all of which is wasted, may be a very effective agency for performing desired operations, especially if it is worked at a low energy level. **We are beginning** to see that such important elements as the neurons, the atoms of the nervous complex of **our** body, do their work under much the same conditions as vacuum tubes, with their relatively small power supplied from outside by the circulation, and that the book-keeping which is most essential to describe their function is not one of energy. In short, the newer study of automata, whether in the metal or in the flesh, is a branch of communication engineering, and its cardinal notions are those of message, amount of disturbance or "noise" – the term taken from the telephone engineer – quantity of information, coding technique, and so on.

In such a theory **we** deal with automata coupled to the external world, not merely by their energy flow, their metabolism, but also by a flow of impressions, of incoming messages. The organs by which impressions are received are the equivalents of the human and animal sense organs. They comprise photoelectric sells and other receptors for light; radar systems receiving their own short Hertzian waves; Hydrogen-ion-potential recorders, which may be said to taste; thermometers; pressure gauges of various sorts; microphones and so on. The effectors may be electrical motors or solenoids or heating coils or other instruments of very diverse sorts. Between the receptor or sense organ and the effector stands an intermediate set of elements whose function is to recombine the incoming impressions into such form as to produce a desired type of response in the effectors. The information fed into the central control system will very often contain information concerning the functioning of the effectors themselves. These correspond among other things to the kinesthetic organs and other proprioceptors of the human system, for **we** too have organs which record the position of a joint or the rate of contraction of a muscle, etc. Moreover, the information received by the automation need not be used at once but may be delayed or stored so as to become available at some future time. This is the analogue of memory. Finally, as long as the automation is running, its very rules of operation are susceptible to some change on the basis of the data which have passed through its receptors in the past, and this is not unlike the process of learning." [3]

Thus, analyzing the structure of this text we got convinced that it is designed in order to facilitate decoding the original author's message. The linguistic means to fulfill the task are: conceptual indivisibility that makes the text a whole single and syntactic cohesion, responsible for the accurate information arrival. Both make the text comprehensive and easy to decode.

As a stylistic means of constructing the scientific text convergence could be mentioned. Convergence has been represented here in a form of two stylistic devices: inversion (e. g. Between the receptor or sense organ and the effector stands an intermediate set of elements whose function is to recombine the incoming impressions into such form as to produce a desired type of response in the effectors.) and polysyndeton (and that, not merely...but also).

Interestingly enough, author's neologism "noise" in quotation marks has a specific stylistic function in the text, playing a role of a key-concept and again, is aimed at easier grasping the meaning of the text, and hence, safer decoding.

Additional stylistic device is expressiveness which in the scientific texts can be qualified as logical (much more limited, much the same, very diverse sorts), for it enhances perception of the new and may be said to play the role of promotion of the author's ideas.

Conclusion

To summarize the idea, every ESP text is specially organized and logically structured by the author in a way that makes any piece of information, any step of discussion of the problem evident and verbally explicit to the reader. And the task of the reader is to follow internal logic of author's simulations marked by textual links. Syntax helps to reveal the peculiarities of the author's message and to reconstruct paradigmatic relations of the text, while ESP terminology facilitates to grasp the general idea of the text. Hence, decoding the message means reconstructing logical links of the author's original message.

References

1. Lepeshova I. D., Uchebnik anglijskogo yasyka dlya starshich kursov phisicheskikh fakultetov, – M.: Moscow University Publishers, 1985. P. 408
2. Arnold, I. V., Stilistika sovremennogo anglijskogo yazyka: (Stilistika decodirovaniya): Uchebnoe Posobiye dlya studentov pedagogicheskikh institutov po spetsialnosti "Inostrannye Yazyki", – 3-d edition, – M.: Prosveschenije 1990.
3. Winner, N., Cybernetics of Control and Communication in the Animal and the Machine, – NY – Lnd, 1961. PP. 42-43