

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора и кандидата наук

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Физика

- Хохлов А. В.** Матричное описание многосвязанных колебательных систем на основе трехдиагональных матриц 3
- Чучева Г. В., Афанасьев М. С., Анисимов И. А., Георгиева А. И., Левашов С. А., Набиев А. Э.** Определение параметров планарных конденсаторов на основе тонкопленочных сегнетоэлектрических материалов 8
- Блинкова А. Ю., Иванов С. В., Ковалев А. Д., Могилевич Л. И.** Математическое и компьютерное моделирование динамики нелинейных волн в физически нелинейных упругих цилиндрических оболочках, содержащих вязкую несжимаемую жидкость 12
- Аникин А. А., Вениг С. Б., Биленко Д. И., Грибов А. Н.** Шаровидный графит – уникальное морфологическое образование углерода 18
- Элькин М. Д., Бабков Л. М.** Колебательные спектры и структура спинокромов 21
- Генина Э. А., Башкатов А. Н., Тучин В. В.** Исследование возможности депонирования магнитных микрочастиц в коже при поверхностном нанесении 26
- Бучарская А. Б., Терентюк Г. С., Маслякова Г. Н., Матвеева О. В., Наволокин Н. А., Дихт Н. И., Хлебцов Н. Г., Хлебцов Б. Н.** Морфофункциональные изменения во внутренних органах и перевитой опухоли печени при внутривенном введении золотых наностержней у крыс с сахарным диабетом и перевитой опухолью 31
- Наволокин Н. А., Маслякова Г. Н., Бучарская А. Б., Сулейманова Л. В., Кун С. М., Терентюк Г. С., Хлебцов Н. Г., Хлебцов Б. Н.** Динамика морфологических и биохимических изменений у лабораторных животных с перевитым раком почки при внутривенном введении золотых нанооболочек 38
- Элькин П. М., Уманский И. М., Джалмухамбетова Е. А.** Моделирование колебательных спектров замещенных бензойной кислоты 43
- Пластун А. С., Конохов А. И., Мельников Л. А., Мажирина Ю. А.** Расчет параметрического усиления в фотонно-кристаллическом волокне 49
- Пластун И. Л., Мисюрин А. Г.** Нестационарная оптическая нутация в частотно-модулированных протяженных лазерных пучках в условиях резонансного самовоздействия 52
- Занишевская А. А., Малинин А. В., Скибина Ю. С., Тучин В. В., Чайников М. В., Белоглазов В. И., Силохин И. Ю., Ермакова А. М.** Анализ фруктовых соков при помощи фотонно-кристаллических волноводов с поллой сердцевинной 58
- Бушуев Н. А., Давидович М. В., Шиловский П. А.** Перспективные замедляющие системы терагерцового диапазона для ЛБВ 64
- Бабков Л. М., Ивлиева И. В., Королевич М. В.** Расчет структуры и ИК спектра молекулы 2,3-ди-о-нитро-метил- β -d-глюкопиранозиды методом функционала плотности 76

Приложения

Хроника

- Игнатъев А. А., Куликов М. Н., Данке О. Г.**
Музей лекционных демонстраций физического факультета 86

Сведения об авторах

РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ

- Главный редактор**
Коссович Леонид Юрьевич
- Заместитель главного редактора**
Усанов Дмитрий Александрович
- Ответственный секретарь**
Клоков Василий Тихонович
- Члены редакционной коллегии**
Аврус Анатолий Ильич
Аксеновская Людмила Николаевна
Аникин Валерий Михайлович
Балаш Ольга Сергеевна
Бучко Ирина Юрьевна
Вениг Сергей Борисович
Волкова Елена Николаевна
Голуб Юрий Григорьевич
Дыльников Геннадий Васильевич
Захаров Андрей Михайлович
Комкова Галина Николаевна
Лебедева Ирина Владимировна
Левин Юрий Иванович
Макаров Владимир Зиновьевич
Монахов Сергей Юрьевич
Орлов Михаил Олегович
Прозоров Валерий Владимирович
Прохоров Дмитрий Валентинович
Федотова Ольга Васильевна
Федорова Антонина Гавриловна
Черевичко Татьяна Викторовна
Шатилова Алла Валерьевна
Шляхтин Геннадий Викторович

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
СЕРИИ

- Главный редактор**
Бабков Лев Михайлович 49
- Заместители главного редактора**
Анищенко Вадим Семенович
Тучин Валерий Викторович 52
- Ответственный секретарь**
Прозоркевич Александр Васильевич
- Члены редакционной коллегии**
Аникин Валерий Михайлович
Виницкий Сергей Ильич
Горохов Александр Викторович
Грибов Лев Александрович
Давидович Михаил Владимирович
Кудряшов Валерий Павлович
Мельников Леонид Аркадьевич
Скрипаль Александр Владимирович
Филимонов Юрий Александрович
Шараевский Юрий Павлович

- Зарегистрировано**
в Министерстве Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № 77-7185 от 30 января 2001 года 91



ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

Журнал принимает к публикации общетеоретические, методические, дискуссионные, критические статьи, результаты исследований по всем научным направлениям.

К статье прилагаются сопроводительное письмо, внешняя рецензия и сведения об авторах: фамилии, имена и отчества (полностью) на русском и английском языках, рабочий адрес, контактные телефоны, e-mail.

1. Рукописи объемом не более 1 печ. листа, не более 8 рисунков принимаются в редакцию в бумажном и электронном вариантах в 1 экз.:

а) бумажный вариант должен быть напечатан через полтора интервала шрифтом 14 пунктов. Рисунки выполняются на отдельных листах. Под рисунком указывается его номер, а внизу страницы – Ф.И.О. автора и название статьи. Подрисуночные подписи печатаются на отдельном листе и должны быть самодостаточными;

б) электронный вариант в формате Word пересылается по электронной почте. Рисунки предоставляются в виде отдельных файлов в формате EPS, TIFF, CDR или JPG.

2. Требования к оформлению текста.

Последовательность предоставления материала: индекс УДК; название статьи, инициалы и фамилии авторов, аннотация и ключевые слова (на русском и английском языках); текст статьи; библиографический список; таблицы; рисунки; подписи к рисункам.

В библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте.

Ведущий редактор

Бучко Ирина Юрьевна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Верстка

Ковалёва Наталья Владимировна

Корректор

Крылова Елена Борисовна

Адрес редакции

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Издательство Саратовского университета

Тел.: (845-2) 52-26-89, 52-26-85

E-mail: tmf@sgu.ru

Подписано в печать 03.12.2012.

Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 11,16 (12).

Тираж 500 экз. Заказ 83.

Отпечатано в типографии

Издательства Саратовского университета

© Саратовский государственный университет, 2012

CONTENTS

Scientific Part

Physics

Khokhlov A. V.

Matrix Description of Multicoupled Oscillatory Systems Based on Tridiagonal Matrixes 3

Chucheva G. V., Afanasiev M. S., Kuznetsova A. S., Anisimov I. A., Georgieva A. I., Levashov S. A., Nabiev A. E.
Determining Parameters of Planar Capacitors Based of Thin Film Ferroelectric Materials 8

Blinkova A. Yu., Ivanov S. V., Kovalev A. D., Mogilevich L. I.
Mathematical and Computer Modeling of Nonlinear Waves Dynamics in a Physically Nonlinear Elastic Cylindrical Shells with Viscous Incompressible Liquid inside Them 12

Anikin A. A., Wenig S. B., Bilenko D. I., Gribov A. N.
Spheroidal Graphite – Unique Morphological Formation of Carbon 18

Elkin M. D., Babkov L. M.
Vibrational Spectra and Structure of Spinohromes 21

Genina E. A., Bashkatov A. N., Tuchin V. V.
The Study of Possibility of Magnetic Microparticle Deposit in Skin at Superficial Application 26

Bucharskaya A. B., Terentyuk G. S., Maslyakova G. N., Matveeva O. V., Navolokin N. A., Diht N. I., Khlebtsov N. G., Khlebtsov B. N.
Morphological Changes in the Internal Organs and Implanted Liver Tumor after Intravenous Injection of Gold Nanorods in Rats with Diabetes and Transplanted Tumor 31

Navolokin N. A., Maslyakova G. N., Bucharskaya A. B., Suleymanova L. V., Kong X. M., Terentyuk G. S., Khlebtsov N. G., Khlebtsov B. N.
Dynamics of Morphological and Biochemical Changes in Laboratory Animals with Transplanted Kidney Cancer after Intravenous Injection of Gold Nanoshells 38

Elkin P. M., Umansky I. M., Djalmuhambetova E. A.
Modelling Calculations of Vibrational Spectra of Substituted Benzoic Acid 43

Plastun A. S., Konyukhov A. I., Melnikov L. A., Mazhirina Yu. A.
Parametric Gain Calculation in Photonic Crystal Fiber 49

Plastun I. L., Misurin A. G.
Optical Transient Nutation in Frequency-Modulated cw Laser Beams in Resonant Self-Action Conditions 52

Zanishevskaya A. A., Malinin A. V., Skibina Yu. S., Tuchin V. V., Chainikov M. V., Beloglazov V. I., Silokhin I. Yu., Ermakova A. M.
Analysis of Fruit Juices Using a Hollow Core Photonic Crystal Waveguides 58

Bushuev N. A., Davidovich M. V., Shilovski P. A.
The Perspective Slow-Wave Systems of Terahertz Band for TWT 64

Babkov L. M., Ivlieva I. V., Korolevich M. V.
Calculation of Structure and IR Spectrum of the 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-Glucopyranoside Molecule by Density Functional Method 76

Appendics

Chronicle

Ignatiev A. A., Kulikov M. N., Danke O. G.
Museum of Lecture Demonstrations of Physical Faculty 86

Information about the Authors

93



ФИЗИКА

УДК 621.37:512.64

МАТРИЧНОЕ ОПИСАНИЕ МНОГОСВЯЗАННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТРЕХДИАГОНАЛЬНЫХ МАТРИЦ

А. В. Хохлов

Саратовский государственный университет
E-mail: av@chaos.ssu.runnet.ru

Представлено матричное описание многосвязанных колебательных систем на основе трехдиагональных матриц с преобладанием диагональных элементов. Рассчитаны собственные частоты полосового фильтра из входного узла дифференциально-коммутированного радиополяриметра.

Ключевые слова: многосвязанные системы, трехдиагональные матрицы, дифференциально-коммутированный поляриметр.

Matrix Description of Multicoupled Oscillatory Systems Based on Tridiagonal Matrixes

A. V. Khokhlov

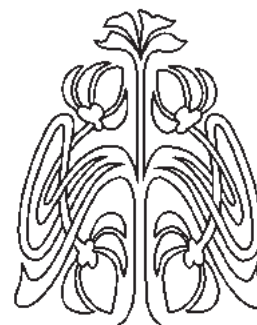
The matrix description of multicoupled oscillatory systems is presented on the base of tridiagonal matrixes with dominating diagonale elements. The eigenfrequencies of a band-pass filter one calculated for the input node of a differential-gated radiopolarimeter.

Key words: multicoupled systems, tridiagonal matrix, differential-gated radiopolarimeter.

Введение

Цепи из однородных последовательно связанных колебательных систем широко применяются в радиоэлектронике для создания фильтрующих цепей, линий задержки, фазовращателей [1] и используются в качестве моделей полосковых и волноводных устройств. Анализ физических процессов в многоконтурных связанных системах весьма сложен и характеризуется большим числом независимых переменных. Для упрощения анализа многоконтурные системы представляют в виде совокупности связанных одноконтурных подсистем [2], каждая из которых полностью описывается одной переменной. Образуется система однородных дифференциальных уравнений второго порядка. Расчет собственных частот многоконтурных систем и их частотных характеристик вызывает значительные трудности. Безусловно, расчет любых сложных систем можно выполнить на РС, но при этом не всегда удастся оценить роль и влияние отдельных элементов на характеристики системы в целом.

При расчете и настройке сложных цепей из последовательно связанных элементов часто используется матричное описание последних. Основная трудность, с которой сталкиваются исследователи последовательно связанных элементов, – это большое число параметров, влияя на которые можно получать системы с различными



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





свойствами. В одной из ранних работ [3] мы уже использовали матричные методы при расчете матриц когерентности во входной цепи дифференциально-поляризационного радиополяриметра.

В настоящей статье рассматривается применение разработанной автором методики матричного описания многоконтурных колебательных систем [4] на случай последовательно связанных цепей, используемых, в частности, во входных узлах радиополяриметров, и обосновывается использование трехдиагональных матриц как

эффективного способа описания и расчета систем из последовательно связанных параллельных колебательных контуров.

Дифференциальные уравнения и матричное описание системы

Пусть на входе системы однородных элементов, содержащей n параллельных контуров, связанных друг с другом последовательностью параллельных контуров (рис. 1), действует источник тока J_1 .

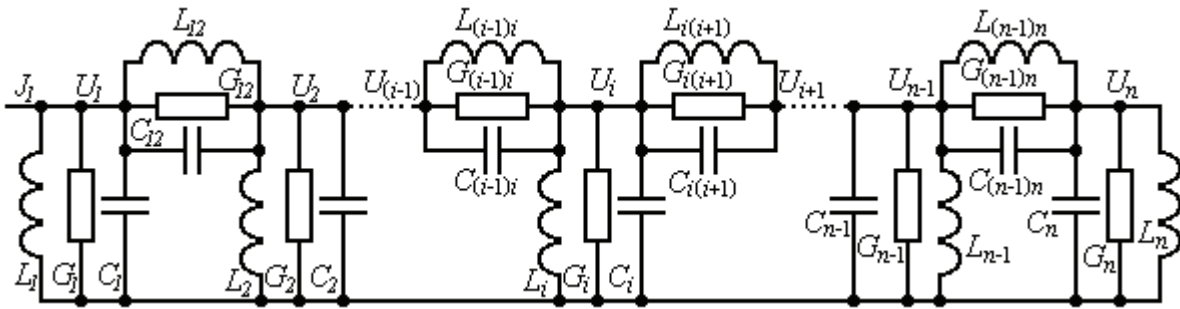


Рис. 1. Схема однородной последовательности n связанных контуров

Для построения системы дифференциальных уравнений воспользуемся методом узловых напряжений и введем в узлах цепи напряжения

U_1, U_2, \dots, U_n . Тогда в каждом из узлов цепи можно записать интегродифференциальное уравнение:

$$\begin{aligned}
 C_1 \frac{dU_1}{dt} + G_1 U_1 + \frac{1}{L_1} \int U_1 dt + C_{12} \frac{d}{dt} (U_1 - U_2) + G_{12} (U_1 - U_2) + \frac{1}{L_{12}} \int (U_1 - U_2) dt = J_1, \\
 C_{(i-1)i} \frac{d}{dt} (U_i - U_{i-1}) + G_{(i-1)i} (U_i - U_{i-1}) + \frac{1}{L_{(i-1)i}} \int (U_i - U_{i-1}) dt + C_i \frac{dU_i}{dt} + G_i U_i + \frac{1}{L_i} \int U_i dt + \\
 + C_{i(i+1)} \frac{d}{dt} (U_i - U_{i+1}) + G_{i(i+1)} (U_i - U_{i+1}) + \frac{1}{L_{i(i+1)}} \int (U_i - U_{i+1}) dt = 0, \\
 C_{(n-1)n} \frac{d}{dt} (U_{n-1} - U_n) + R_{(n-1)n} (U_{n-1} - U_n) + \frac{1}{L_{(n-1)n}} \int (U_{n-1} - U_n) dt + \\
 + C_n \frac{dU_n}{dt} + R_n U_n + \frac{1}{L_n} \int U_n dt = 0.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Дифференцируя уравнение i -го контура по времени и вводя обозначения

$$C_{i\Sigma} = C_{(i-1)i} + C_i + C_{i(i+1)}, \quad G_{i\Sigma} = G_{(i-1)i} + G_i + G_{i(i+1)}, \quad 1/L_{i\Sigma} = 1/L_{(i-1)i} + 1/L_i + 1/L_{i(i+1)},$$

получим:

$$\begin{aligned}
 -C_{(i-1)i} \frac{d^2 U_{i-1}}{dt^2} - G_{(i-1)i} \frac{dU_{i-1}}{dt} - \frac{1}{L_{(i-1)i}} U_{i-1} + C_{i\Sigma} \frac{d^2 U_i}{dt^2} + G_{i\Sigma} \frac{dU_i}{dt} + \frac{1}{L_{i\Sigma}} U_i - \\
 - C_{i(i+1)} \frac{d^2 U_{i+1}}{dt^2} - G_{i(i+1)} \frac{dU_{i+1}}{dt} - \frac{1}{L_{i(i+1)}} U_{i+1} = \frac{dJ_i}{dt},
 \end{aligned}$$

где $C_{i\Sigma}$, $G_{i\Sigma}$ и $L_{i\Sigma}$ – результирующие параметры i -го контура с учетом контуров связи. Если обе

части равенства разделить на $C_{i\Sigma}$, то получим уравнение i -го контура в виде



$$\frac{d^2U_i}{dt^2} + \alpha_i \frac{dU_i}{dt} + \omega_{0i}^2 U_i - k_{(i-1)i}^C \frac{d^2U_{i-1}}{dt^2} - \alpha_{(i-1)i} \frac{dU_{i-1}}{dt} - \omega_{0i}^2 k_{(i-1)i}^L U_{i-1} - k_{i(i+1)}^C \frac{d^2U_{i+1}}{dt^2} - \alpha_{i(i+1)} \frac{dU_{i+1}}{dt} - \omega_{0i}^2 k_{i(i+1)}^L = 0,$$

где $\alpha_i = \frac{G_{i\Sigma}}{C_{i\Sigma}}$, $\omega_{0i}^2 = \frac{1}{L_{i\Sigma} C_{i\Sigma}}$ – параметры i -го контура,

$$k_{(i-1)i}^C = -\frac{C_{(i-1)i}}{C_{i\Sigma}}, \alpha_{(i-1)i} = -\frac{G_{(i-1)i}}{C_{i\Sigma}}, k_{(i-1)i}^L = -\frac{L_{i\Sigma}}{L_{(i-1)i}}$$

– коэффициенты связи и переходное затухание $(i-1)$ -го и i -го контуров, $k_{i(i+1)}^C = -\frac{C_{i(i+1)}}{C_{i\Sigma}}$,

$\alpha_{i(i+1)} = -\frac{G_{i(i+1)}}{C_{i\Sigma}}$, $k_{i(i+1)}^L = -\frac{L_{i\Sigma}}{L_{i(i+1)}}$ – коэффициенты связи и переходное затухание i -го и $(i+1)$ -го

контуров. Используя введенные обозначения, можно представить уравнения (1) в матричной форме:

$$\left\| \frac{dJ}{dt} \right\| = \|K^C\| \times \left\| \frac{d^2U}{dt^2} \right\| + \|A\| \times \left\| \frac{dU}{dt} \right\| + \|K^L\| \times \|U\|, \quad (2)$$

$$\text{где } \|K^C\| = \begin{pmatrix} 1 & k_{12}^C & 0 & 0 & \dots & 0 \\ k_{21}^C & 1 & k_{23}^C & 0 & \dots & 0 \\ 0 & k_{32}^C & 1 & k_{34}^C & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & k_{(n-2)(n-1)}^C & 1 & k_{(n-1)n}^C \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_{(n-1)n}^C & 1 \end{pmatrix}, \quad \left\| \frac{dJ}{dt} \right\| = \begin{pmatrix} \frac{dJ_1}{dt} \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \left\| \frac{dU}{dt} \right\| = \begin{pmatrix} dU_1/dt \\ dU_2/dt \\ dU_3/dt \\ \vdots \\ dU_{n-1}/dt \\ dU_n/dt \end{pmatrix},$$

$$\|A\| = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_{12} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \alpha_{21} & \alpha_2 & \alpha_{23} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_{32} & \alpha_3 & \alpha_{34} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{(n-2)(n-1)} & \alpha_{n-1} & \alpha_{(n-1)n} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{n(n-1)} & \alpha_n \end{pmatrix}, \quad \left\| \frac{d^2U}{dt^2} \right\| = \begin{pmatrix} d^2U_1/dt^2 \\ d^2U_2/dt^2 \\ d^2U_3/dt^2 \\ \vdots \\ d^2U_{n-1}/dt^2 \\ d^2U_n/dt^2 \end{pmatrix}, \quad \|U\| = \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ \vdots \\ U_{n-1} \\ U_n \end{pmatrix},$$

$$\|K^L\| = \begin{pmatrix} \omega_{01}^2 & \omega_{01}^2 k_{12}^L & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \omega_{02}^2 k_{21}^L & \omega_{02}^2 & \omega_{02}^2 k_{23}^L & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_{03}^2 k_{32}^L & \omega_{03}^2 & \omega_{03}^2 k_{34}^L & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \omega_{0(n-1)}^2 k_{(n-2)(n-1)}^L & \omega_{0(n-1)}^2 & \omega_{0(n-1)}^2 k_{(n-1)n}^L \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \omega_{0n}^2 k_{n(n-1)}^L & \omega_{0n}^2 \end{pmatrix}.$$

Полученные квадратные матрицы обладают интересным свойством: все элементы каждой матрицы кроме главной и примыкающих к ней сверху и снизу диагоналей равны нулю, причем $k_{ij}^C = k_{ji}^C$, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$, $k_{ij}^L = k_{ji}^L$. Такие матрицы получили название трехдиагональных. По усло-

виям построения элементы главной диагонали превышают по величине соответствующие наддиагональные и поддиагональные элементы. Такие трехдиагональные матрицы называются матрицами с диагональным преобладанием [5, 6]. Определители трехдиагональных матриц



с диагональным преобладанием вычисляются по простой формуле. Например, для матрицы $\|A\|$ определители второго–четвертого порядка равны

$$\Delta_2 = \alpha_1 \alpha_2 - \alpha_{12}^2, \quad \Delta_3 = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 - \alpha_{12}^2 \alpha_3 - \alpha_{23}^2 \alpha_1 = \alpha_3 \Delta_2 - \alpha_{23}^2 \Delta_1, \quad \Delta_4 = \alpha_4 \Delta_3 - \alpha_{34}^2 \Delta_2.$$

Отсюда следует рекурсивное соотношение

$$\Delta_i = \alpha_i \Delta_{i-1} - \alpha_{(i-1)i}^2 \Delta_{i-2}. \quad (3)$$

Аналогичное рекурсивное соотношение для матрицы $\|K^L\|$ имеет вид

$$\Delta_i = \omega_{0i}^2 \Delta_{i-1} - k_{(i-1)i}^2 \omega_{0i}^2 \omega_{0(i-1)}^2 \Delta_{i-2}.$$

Рекурсивные соотношения вида (3) представляют эффективный способ вычисления определителей и решения классической задачи на собственные значения матриц. Для отыскания собственных значений матрицы некоторой квадратной матрицы $\|B\|$ строится характеристический многочлен и приравнивается нулю определитель

$$\text{Det}(\|B\| - \lambda \|I\|) = 0.$$

Если матрица $\|B\|$ трехдиагональная, то ее собственные значения вычисляются с помощью рекуррентного соотношения (3).

Расчет входного узла радиополяриметра

Входным узлом дифференциально-коммутированных радиополяриметров [7, 8] является

волноводное устройство, в плечах которого расположены по две резонансные диаграммы с идентичными параметрами, связанные отрезком волновода с настроечными штырями. Связанные резонансные диафрагмы образуют полосовые фильтры. Фильтры должны пропускать полосу частот шириной $8 \div 10\%$ и обладать частотной характеристикой прямоугольной формы. Чтобы удовлетворить этим требованиям, используют настроечные штыри, позволяющие изменять величину связи между резонансными диафрагмами.

С учетом описанной конструкции входного узла радиополяриметра его можно представить моделью пятиконтурной связанной колебательной системы ($n = 5$), содержащей два независимых плеча: в третий узел системы поступает сигнал, а первый и пятый узлы являются выходными (рис. 2). При этом резонансные диафрагмы замещаются высокодобротными параллельными контурами, а связь между ними через отрезок волновода – эквивалентной индуктивностью.

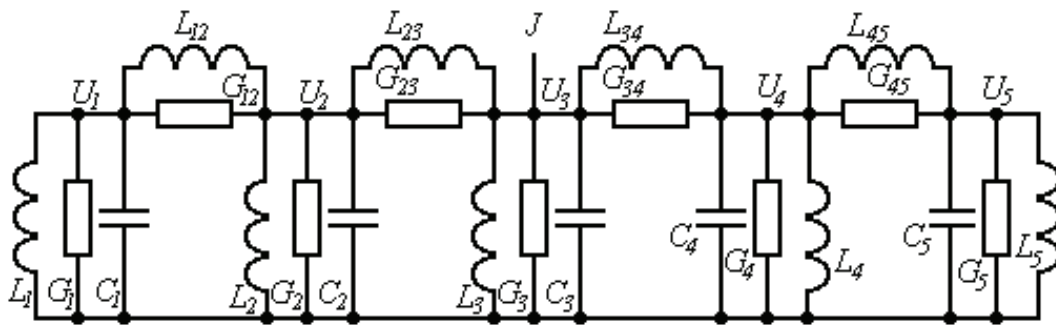


Рис. 2. Схема пятиконтурной модели входного узла радиополяриметра

Поскольку выходные плечи идентичны, рассмотрим левое плечо входного блока, содержащее узлы 1, 2 и 3, и проведем расчет его частотной характеристики в два этапа. На первом этапе пренебрежем резистивными проводимостями элементов, а на втором этапе оценим их влияние. Будем предполагать, что на входе радиополяриметра (узел 3) действует гармонический сигнал $J(t) = J_0 e^{j\omega t}$. Тогда систему дифференциальных уравнений вида (1) можно преобразовать к системе алгебраических уравнений

$$(\omega_{01}^2 - \omega^2)U_1 - k_{12}^L \omega_{01}^2 U_2 = 0,$$

$$-k_{12}^L \omega_{02}^2 U_1 + (\omega_{02}^2 - \omega^2)U_2 - k_{23}^L \omega_{02}^2 U_3 = 0, \quad (4)$$

$$-k_{23}^L \omega_{03}^2 U_2 + (\omega_{03}^2 - \omega^2)U_3 = j\omega J_0$$

с трехдиагональной матрицей

$$\begin{pmatrix} \omega_{01}^2 - \omega^2 & -k_{12}^L \omega_{01}^2 & 0 \\ -k_{12}^L \omega_{02}^2 & \omega_{02}^2 - \omega^2 & -k_{23}^L \omega_{02}^2 \\ 0 & -k_{23}^L \omega_{03}^2 & \omega_{03}^2 - \omega^2 \end{pmatrix},$$



обладающей диагональным преобладанием по условиям построения схемы.

Рассмотрим собственные колебания системы ($J = 0$) и рассчитаем собственные частоты. Допустим, что все параллельные контуры идентичны ($L_1 = L_2 = L_3$, $C_1 = C_2 = C_3$), а коэффициенты индуктивной связи $k_{12}^L = k_{23}^L \cong 3\%$. Тогда $\omega_{01}^2 = \omega_{03}^2$, $\omega_{02}^2 = 0.972\omega_{01}^2$. Используя формулу (3) и вычисляя определитель системы, находим три собственных частоты:

$$\omega_1 = \omega_{01}, \quad \omega_2 = 0.938\omega_{01}, \quad \omega_3 = 1.028\omega_{01}.$$

При анализе вынужденных колебаний в модели входного узла радиополяриметра было учтено переходное затухание в элементах связи. Амплитудно-частотные характеристики $T(\omega)$, рассчитанные для двух значений переходного затухания

$$\alpha_{12} = \alpha_{23} = 0.001 \omega_{01} \text{ (кривая 1)}$$

$$\text{и } \alpha_{12} = \alpha_{23} = 0.002 \omega_{01} \text{ (кривая 2),}$$

представлены на рис. 3.

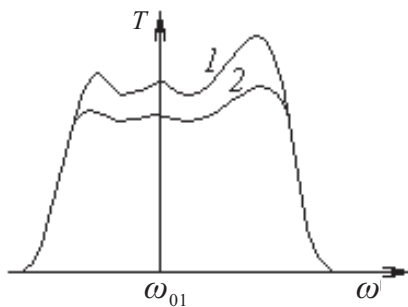


Рис. 3. Приведенные амплитудно-частотные характеристики входного узла радиополяриметра для двух значений переходного затухания

Как видно из рис. 3, с ростом переходного затухания неравномерности характеристики сглаживаются, а ширина полосы частот едва

заметно расширяется. При подстройке поршня в волноводе ширина полосы пропускания фильтра варьировалась в небольших пределах, но уменьшить неравномерность характеристики не удавалось.

Заключение

Описанная методика расчета входного узла дифференциально-коммутиционного радиополяриметра была использована при согласовании радиополяриметра с антенно-фидерной системой [9].

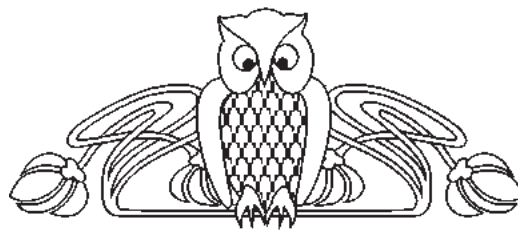
Список литературы

1. *Першин В. Г.* Основы современной радиоэлектроники. М. : Феникс, 2009. 544 с.
2. *Скучик Е.* Простые и сложные колебательные системы. М. : Мир, 1971. 562 с.
3. *Ильин В. С., Хохлов А. В.* О базисном наборе трехмерных матриц когерентности // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, вып. 23. С. 40–43.
4. *Хохлов А. В.* Теоретические основы радиоэлектроники : учеб. пособие. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2005. 296 с.
5. *Гантмахер Ф. Р.* Теория матриц. 5-е изд. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. 560 с.
6. *Ильин В. П., Кузнецов Ю. И.* Трехдиагональные матрицы и их приложения. М. : Наука, 1985. 208 с.
7. *Khokhlov A. V.* Differential-gated method of the microwave space radiation polarization analysis // Turkish J. of Physics. 1996. Vol. 20, № 8. P. 936–942.
8. *Хохлов А. В.* Прецизионные дифференциально-коммутиционные радиополяриметры с в.ч. и к.в.ч.-диапазонов. Практические реализации и перспективы использования // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 3. С. 88–97.
9. *Хохлов А. В.* О согласовании антенно-фидерных систем в дифференциально-коммутиционных поляриметрах СВЧ- и КВЧ-излучения // Успехи современной радиоэлектроники. 2008. № 9. С. 17–24.



УДК 537.9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАНАРНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ



Г. В. Чучева, М. С. Афанасьев, И. А. Анисимов,
А. И. Георгиева, С. А. Левашов, А. Э. Набиев¹

Фрязинский филиал ФГБУН Института радиотехники
и электроники им. В. А. Котельникова РАН

E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

¹Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку

E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Проведенные экспериментальные исследования позволяют заключить, что в структуре $Ni/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/MgO$ с линейными размерами 150×150 мм можно реализовать планарный конденсаторный элемент, вариативный по диапазону ёмкости от 0.02 до 3.0 пФ, в котором увеличение ёмкости достигается путем увеличения количества электродных секций.

Ключевые слова: тонкопленочные сегнетоэлектрики, планарные конденсаторы микромасштабного размера, микрополосковые линии, фазовращатели, СВЧ устройства.

Determining Parameters of Planar Capacitors Based of Thin Film Ferroelectric Materials

G. V. Chucheva, M. S. Afanasiev, A. S. Kuznetsova,
I. A. Anisimov, A. I. Georgieva, S. A. Levashov, A. E. Nabiev

Experimental results suggest that in the $Ni/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/MgO$ structure with linear sizes of 150×150 mm can be realized by planar capacitor elements of variability over a range of capacity from 0.02 pF to 3.0 pF, which increased capacity is achieved by increasing the number of electrode sections.

Key words: thin film ferroelectrics, planar capacitors of microscale size, microstrip lines, phase shifters, microwave devices.

Введение

Окончание двадцатого века ознаменовалось переходом СВЧ электроники из области специальных применений в разряд массового потребления: сотовая телефония, спутниковое телевидение, глобальная информационная сеть. При этом актуальным направлением является реализация интегральных СВЧ устройств, обеспечивающих управление фазой СВЧ сигнала.

Одним из активных элементов интегральных фазосдвигающих устройств являются конденсаторы микромасштабного размера, которые могут быть непосредственно встроены в микрополосковую линию (МПЛ).

Следует отметить, что использование конструкций с распределенными параметрами на

основе МПЛ, периодически нагруженной конденсаторами микромасштабного размера, часто является единственным решением задачи обеспечения габаритных размеров и функциональных параметров фазовращателей на сверхвысоких частотах (СВЧ).

Из существующей номенклатуры конденсаторов микромасштабного размера наиболее вариативными по диапазону изменения емкости являются конденсаторы, выполненные из сегнетоэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью. В [1] показано, что монокристаллические пленки $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ обладают низкой величиной потерь на частотах 30 ГГц и способностью при воздействии электрического поля ($U = \pm 15.0$ В) изменять диэлектрическую проницаемость.

В интегральных устройствах из конструктивных решений конденсаторов микромасштабного размера преимущества имеют планарные конденсаторы, в которых оба электрода расположены в одной плоскости, при этом встречно-штыревая топология электродов позволяет создавать в ограниченных линейных размерах конденсаторные элементы различной ёмкости от сотых долей (10^{-2} пФ) до единиц пФ.

Цель работы – определение параметров планарных конденсаторов на основе тонкопленочных сегнетоэлектрических материалов.

Задачами исследований являлись: создание планарных конденсаторов в структурах сегнетоэлектрик/диэлектрик, измерение их параметров и оценка критических режимов эксплуатации.

Методика создания планарного конденсатора

Планарные конденсаторы с встречно-штыревой конфигурацией электродов изготовлены на основе тонкопленочного сегнетоэлектрика состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (БСТ). Пленка БСТ толщиной



25±5 нм напылялась методом высокочастотного реактивного распыления на установке «ПЛАЗ-МА-50 СЭ» на подложки оксида магния (MgO) с кристаллографической ориентацией [001]. Полученные пленки представляли собой монокристаллические блоки, разориентация которых не превышала 0.5 градуса.

В интервале температур от -50 до +300 °C пленки обладали электрической прочностью на уровне 1.0 кВ/мм и диэлектрической проницаемостью (ϵ)≈10³. Выше +300 °C в пленках изменялась стехиометрия и резко снижались электрические параметры.

На поверхность БСТ напыляли слой металла (Ni) толщиной 0.4 мкм. На поверхности металлической пленки методом взрывной фотолитографии формировалась топология встречно-штыревых электродов и омических контактов. Топология электродов планарного конденсатора представлена на рис. 1.

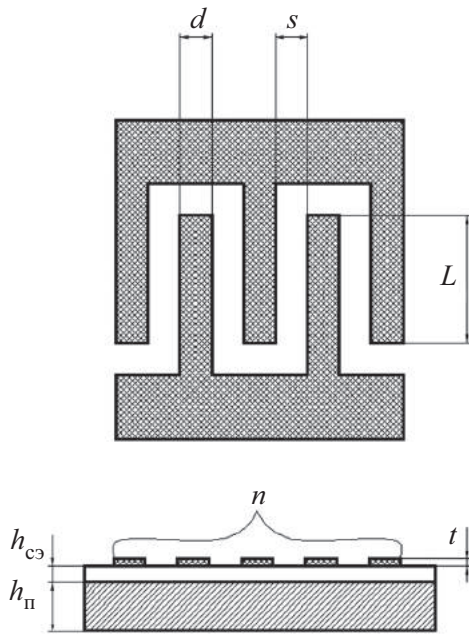


Рис. 1. Топология планарного конденсатора: s – ширина зазора между встречными штырями; d – ширина электрода (штыря); L – апертура (длина перекрытия штырей); $h_{\text{п}}$ – толщина подложки, $h_{\text{сэ}}$ – толщина сегнетоэлектрической пленки; n – количество штырей; t – толщина слоя металлизации (металлических электродов)

В структурах Ni/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃/MgO изготовлены конденсаторы с количеством электродных секций от 2 до 100.

Измерение ёмкости планарного конденсатора

На рис. 2 приведены результаты расчета ёмкости планарных конденсаторов на основе

тонкопленочных сегнетоэлектрических материалов с различным количеством электродных секций.

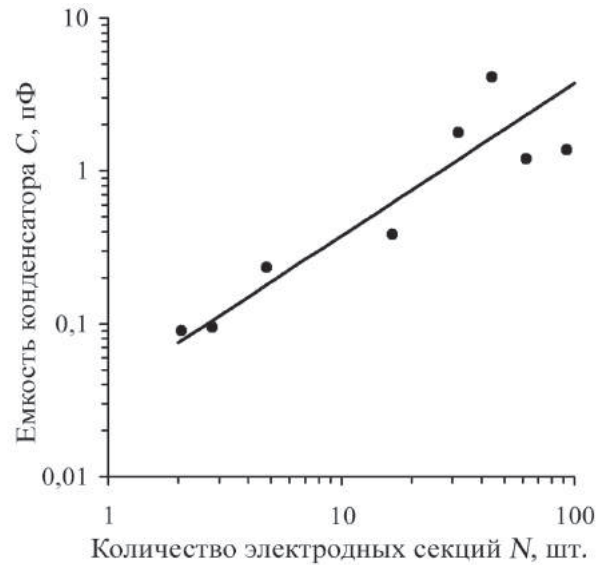


Рис. 2. Результаты расчета ёмкости планарных конденсаторов на основе тонкопленочных сегнетоэлектрических материалов (для сравнения точками отмечены экспериментальные значения изготовленных конденсаторов)

Расчет проведен при следующих исходных данных:

- по материалу конденсатора: металлические электроды сформированы на пленке сегнетоэлектрика с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{сэ}} = 850$; толщиной $h_{\text{сэ}} = 0.02$ мкм; подложка – оксид магния толщиной $h_{\text{п}} = 1.0$ мм с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{с}} = 9.8$;

- по топологии конденсатора: длина электрода $L = 100.0$ мкм; размер электрода $d = 1.0$ мкм; зазор между электродами $s = 1.0$ мкм.

Ёмкость планарных конденсаторов (C) измеряли на Keihtley 4200SCS на частоте 1 МГц при помощи зондовой станции РМ-5 MicroТес. Измерения проводили при комнатной температуре.

В таблице представлены значения емкости C , измеренные для конденсаторов с разным количеством электродных секций N . Также приведены для каждого встречно-штыревого конденсатора линейные размеры d – ширина электрода и s – зазор между соседними электродами. В конденсаторах длина электродов составляла 100 ± 0.15 мкм.



Значения ёмкости конденсаторов с различным количеством электродных секций

Количество электродных секций N , шт.	Ширина зазора s , мкм	Ширина электрода d , мкм	Ёмкость конденсатора C , пФ
2	1.10	0.83	0.093
5	0.91	1.05	0.180
10	0.87	1.09	0.337
25	0.87	1.07	0.703
50	1.00	0.97	1.463
100	1.00	0.97	2.990

Оценка проходной мощности сегнетоэлектрического планарного конденсатора с встречно-штыревой конфигурацией электродов

Фактором, влияющим на конструкцию конденсаторов в составе СВЧ устройств, является рассеиваемая СВЧ мощность, что требует эффективного отвода тепла для стабильной работы конденсаторов микромасштабного размера.

Следует отметить, что планарный конденсатор в СВЧ устройствах средней мощности работает в жестких температурных условиях. Поглощенная конденсатором СВЧ мощность (P), как следует из формулы (1), зависит от условий его функционирования, напряженности электрического поля в межэлектродном пространстве (E), частоты СВЧ сигнала (f), тангенса угла потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{сэ}$) в диапазоне рабочих частот [2]:

$$P = \epsilon_0 \epsilon_{сэ} \cdot E^2 f \cdot \text{tg}\delta / 2. \quad (1)$$

Если теплоотвод из конденсатора осуществляется только через подложку, внешняя поверхность которой находится при температуре окружающей среды (T_0), то в рабочем режиме температура нагрева конденсатора ($T_{\text{конд}}$) может быть рассчитана из формулы

$$T_{\text{конд}} = T_0 + \frac{Ph_{сэ}^2}{2\theta_{п}} \Psi, \quad (2)$$

где $h_{сэ}$ – толщина подложки, $\theta_{п}$ – теплопроводность подложки, Ψ – геометрический фактор.

Ψ определяется из формулы (3) исходя из конструкции конденсатора – толщины подложки ($h_{п}$) и пленки сегнетоэлектрика ($h_{сэ}$), а также их теплофизических характеристик – теплопроводностей подложки ($\theta_{п}$) и пленки ($\theta_{сэ}$):

$$\Psi = \frac{2}{\pi} \ln \frac{h_{п}}{h_{сэ}} + \frac{\theta_{сэ}}{\theta_{п}}. \quad (3)$$

Учёт в конструкции планарного конденсатора удельной теплоемкости материала (C_V) и теплофизических свойств подложки позволяет оценить из (4) длительность переходного про-

цесса, тепловую постоянную времени элемента (τ), т. е. время теплообмена конденсатора с окружающей средой:

$$\tau = \frac{C_V h_{сэ}^2}{2\theta_{сэ}} \Psi. \quad (4)$$

На основании расчетов проведена оценка критических режимов эксплуатации конденсатора на частотах 3÷15 ГГц при различной проходной мощности.

Оценка критических режимов проведена исходя из электрических, теплофизических свойств материалов и конструкции (толщины подложки) конденсатора:

сегнетоэлектрическая пленка

– толщина $h_{сэ} = 0.02$ мкм;

– относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{сэ} = 850$;

– теплопроводность $\theta_{сэ} = 6$ Вт/м · К;

– теплоёмкость $C_V = 1.2 \cdot 10^6$ Дж/м³;

– тангенс угла диэлектрических потерь

$\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-5}$ на частоте 15.0 ГГц;

подложка (оксид магния)

– толщина подложки $h_{п} = 0.9$ мм;

– теплопроводность $\theta_{п} = 76$ Вт/м · К;

– тангенс угла диэлектрических потерь

$\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-5}$ на частоте 15.0 ГГц;

– объем микроконденсатора из 50 электродных секций $V = 0.3$ мм³.

режим эксплуатации

– максимальная рабочая температура $T_{\text{конд}} = 300$ °С;

– максимальная проходящая мощность $P = 5$ Вт;

– максимальная напряженность электрического поля $E = 0.7$ кВ/мм в межэлектродном пространстве в режиме перестройки емкости конденсатора.

Критический режим эксплуатации определен как температурный режим работы конденсатора, ограниченный 300 °С. На рис. 3 представлена корреляция проходной мощности и времени на-

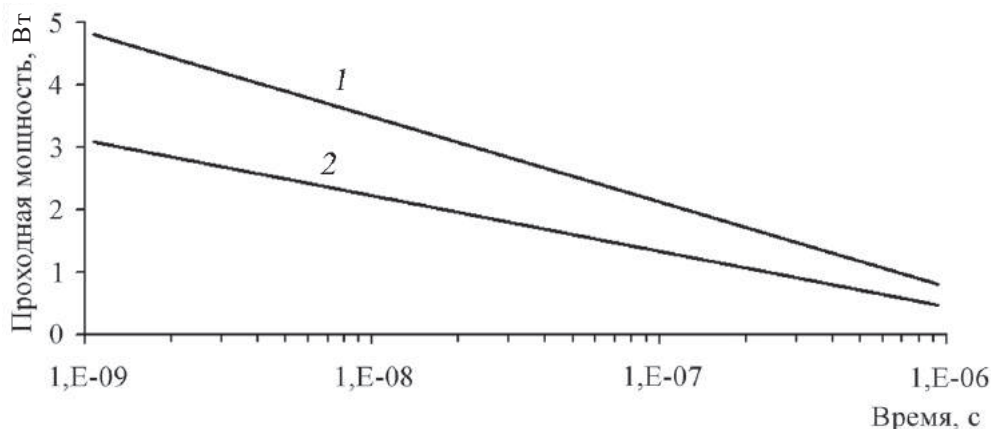


Рис. 3. Корреляция проходной мощности и времени нагрева конденсатора от комнатной температуры до 300 °С: 1 – $f = 3$ ГГц, 2 – $f = 15$ ГГц

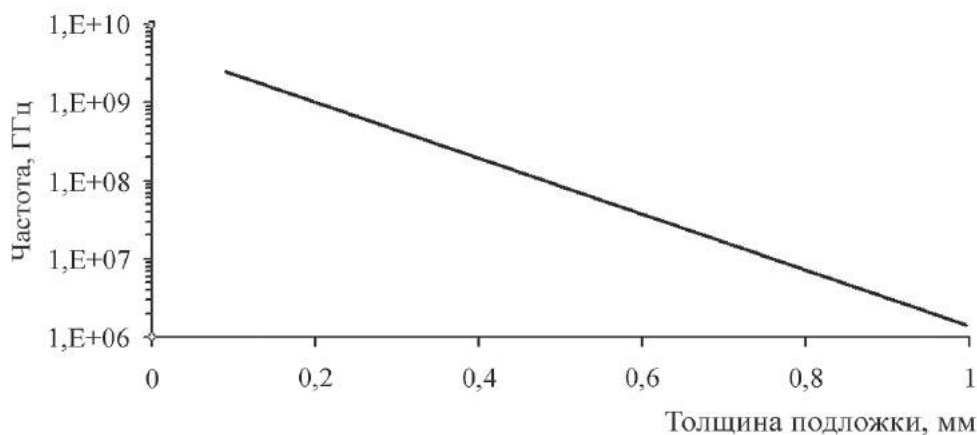


Рис. 4. Влияние толщины подложки на диапазон рабочих частот планарного конденсатора

грева конденсатора от комнатной температуры до температуры 300 °С.

На рис. 4 представлено влияние конструкции конденсатора (толщины подложки) на диапазон рабочих частот.

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования позволяют заключить, что в структуре $\text{Ni}/\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ с линейными размерами 150×150 мм можно реализовать планарный конденсаторный элемент вариативный по диапазону ёмкости от 0.02 до 3.0 пФ, в котором увеличение ёмкости достигается путем увеличения количества электродных секций.

Анализ расчетов показал, что даже при сравнительно низкой величине потерь ($\approx 10^{-5}$) пленок $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ на частоте 15.0 ГГц в конденсаторе объемом $\approx 1.0 \text{ мм}^3$ рассеивается мощность порядка 10 Вт/мм³ и при толщине подложки оксида магния более 0.9 мм реальный конденсатор

может работать при проходящей мощности 5 Вт на частоте 3 ГГц, либо в импульсном режиме на более высоких частотах. Работоспособность при мощности 5 Вт на частоте 15 ГГц обеспечивается созданием планарного конденсатора на кристалле оксида магния толщиной 0.1 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 16.513.11.3072), РФФИ (проект № 12-07-00662-а), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

Список литературы

1. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / под ред. чл.-корр. РАН А. С. Сигова. М. : Энергоатомиздат, 2011.
2. Спектор Н. Оценка допустимой мощности в полосковой линии // Полосковые системы сверхвысоких частот / пер. с англ. ; под ред. В. И. Сушкевича. М. : Иностран. лит., 1959. С.160–172.



УДК 531.383:532.516

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ НЕЛИНЕЙНЫХ ВОЛН В ФИЗИЧЕСКИ НЕЛИНЕЙНЫХ УПРУГИХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБОЛОЧКАХ, СОДЕРЖАЩИХ ВЯЗКУЮ НЕСЖИМАЕМУЮ ЖИДКОСТЬ



А. Ю. Блинкова, С. В. Иванов, А. Д. Ковалев, Л. И. Могилевич¹

Саратовский государственный университет
E-mail: evilgraywolf@gmail.com

¹Московский государственный университет путей сообщения (Поволжский филиал), Саратов

Настоящее исследование посвящено анализу распространения нелинейных волн деформаций в упругих физически нелинейных цилиндрических оболочках, содержащих вязкую несжимаемую жидкость. Волновые процессы в упругой цилиндрической оболочке без взаимодействия с жидкостью ранее исследованы с позиций теории солитонов. Разработанная модель описывает процессы в трубках относительно малого диаметра по сравнению с длиной волны, таких как кровеносные сосуды.

Ключевые слова: цилиндрическая оболочка, нелинейные волны деформации, гидроупругость, вязкая несжимаемая жидкость, солитон.

Mathematical and Computer Modeling of Nonlinear Waves Dynamics in a Physically Nonlinear Elastic Cylindrical Shells with Viscous Incompressible Liquid inside Them

A. Yu. Blinkova, S. V. Ivanov, A. D. Kovalev, L. I. Mogilevich

This study focuses on the analysis of nonlinear wave propagation deformations in the elastic physically nonlinear cylindrical shells, containing a viscous incompressible fluid. Wave processes in an elastic cylindrical shell without interacting with fluid were previously

studied from the standpoint of the theory of solitons. The developed model describes the processes in the tubes of relatively small diameter compared to the wavelength, such as blood vessels.

Key words: cylinder shell, non-linear deformation waves, hydroelasticity, viscous incompressible liquid, solitary wave.

1. Волновые процессы в упругой цилиндрической оболочке без взаимодействия с жидкостью ранее исследованы в [1, 2] с позиций теории солитонов. Получим уравнение динамики с учётом наличия жидкости в оболочке с помощью асимптотических методов для решения связанной задачи гидроупругости с соответствующими граничными условиями. Рассмотрим бесконечно длинную упругую цилиндрическую оболочку, внутри которой находится вязкая несжимаемая жидкость. Уравнения движения вязкой несжимаемой жидкости и уравнения неразрывности в цилиндрической системе координат r, ϑ, x записываются в случае осесимметричного течения в виде [3]

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + V_x \frac{\partial V_r}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} &= v \left(\frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial x^2} - \frac{V_r}{r^2} \right), \\ \frac{\partial V_x}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_x}{\partial r} + V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} &= v \left(\frac{\partial^2 V_x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_x}{\partial r} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial x^2} \right); \\ \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{V_r}{r} + \frac{\partial V_x}{\partial x} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

На границах с оболочками выполняются условия прилипания жидкости

$$V_r = -\frac{\partial W}{\partial t}, V_x = \frac{\partial U}{\partial t} \quad \text{при} \quad r = R_1 - W. \quad (2)$$

Здесь W – прогиб, положительный к центру кривизны оболочки; t – время; V_r, V_x – проекции вектора скорости жидкости на оси цилиндрической системы координат; p – давление; ρ – плотность; v – кинематический коэффициент вязкости; U – продольное упругое перемещение оболочек по оси x ; R_1 – внутренний радиус оболочки.

Записывая уравнения движения элемента цилиндрической оболочки в перемещениях для модели Кирхгофа–Ляве, считаем материал нелинейно-упругим с кубической зависимостью интенсивности напряжений σ_1 от интенсивности деформаций e_1 [4]

$$\sigma_1 = Ee_1 + me_1^3. \quad (3)$$

Здесь E – модуль Юнга; m – константа материала, определяемая из опытов на растяжение или сжатие.



Кроме этого учтем конструкционное демпфирование в материале оболочки, характеризующееся величиной, пропорциональной $\partial W/\partial t$,

добавляемой к Даламберовой силе инерции [5].

Уравнения динамики физически нелинейной оболочки с учетом (3) записываются в виде

$$\begin{aligned} & \frac{Eh_0}{1-\mu_0^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial x} - \mu_0 \frac{W}{R} \right) + \frac{4}{3} \frac{mh_0}{1-\mu_0^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^3 - \right. \\ & \left. - (1+\mu_0) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{W}{R} \left(\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{W}{R} \right) - \mu_0 \left(\frac{W}{R} \right)^3 \right] - \rho_0 h_0 \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = -q_x, \\ & \frac{Eh_0}{1-\mu_0^2} \left(\frac{h_0}{12} \frac{\partial^4 W}{\partial x^4} - \frac{\mu_0}{R} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{W}{R^2} \right) + \frac{4}{3} \frac{mh_0}{1-\mu_0^2} \frac{1}{R} \left[\mu_0 \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^3 - \right. \\ & \left. - (1+\mu_0) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{W}{R} \left(\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{W}{R} \right) - \left(\frac{W}{R} \right)^3 \right] + \rho_0 h_0 \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} + \varepsilon_g \rho_0 h_0 \frac{\partial W}{\partial t} = q_n. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь h_0 – толщина оболочки ($h_0/2 = R - R_1$); μ_0 – коэффициент Пуассона; R – радиус срединной поверхности оболочки; $c_0 = \sqrt{E/[\rho_0(1-\mu_0^2)]}$ – скорость звука в материале оболочки; ρ_0 – плотность материала оболочки; q_x, q_n – напряжения со сторо-

ны жидкости; ε_g – коэффициент демпфирования.

Если снести напряжения на невозмущенную поверхность оболочки ($W \ll R$), то можно считать, что поверхностные напряжения со стороны жидкости определяются формулами

$$q_x = \left[\rho v \left(\frac{\partial V_x}{\partial r} + \frac{\partial V_r}{\partial x} \right) \right]_{r=R}, \quad q_n = \left[-p + 2\rho v \frac{\partial V_r}{\partial r} \right]_{r=R}. \quad (5)$$

2. Принимая длину волны l за характерную длину, перейдем к безразмерным переменным для исследования уравнений:

$$W = w_m u_3, \quad U = u_m u_1, \quad t^* = \frac{c_0}{l} t, \quad x^* = \frac{x}{l}. \quad (6)$$

Положим

$$\begin{aligned} \frac{u_m}{l} &= \varepsilon = o(1), & \frac{w_m}{R} &= O(\varepsilon), & \frac{R}{l} &= O(\varepsilon^{1/2}), \\ \frac{h_0}{R} &= O(\varepsilon), & \frac{E}{m} &= O(\varepsilon), & \varepsilon_g \frac{R}{c_0} &= O(\varepsilon^{3/2}). \end{aligned} \quad (7)$$

где $\varepsilon < 1$ – малый параметр в задаче (4).

Применим метод двухмасштабных асимптотических разложений, вводя независимые переменные в виде

$$\xi = x^* - ct^*, \quad \tau = \varepsilon t^*, \quad (8)$$

где c – безразмерная неизвестная скорость волны, τ – внутренняя переменная, а зависимые переменные представлены в виде разложения по малому параметру ε :

$$u_1 = u_{10} + \varepsilon u_{11} + \dots, \quad u_3 = u_{30} + \varepsilon u_{31} + \dots \quad (9)$$

Подставляя (6), (8), (9) в уравнения (4) с учетом оценок (7), получим в нулевом приближении по ε линейную систему уравнений, из которой следует связь

$$\frac{w_m l}{u_m R} u_{30} = \mu_0 \frac{\partial u_{10}}{\partial \xi} \quad (10)$$

и определяется безразмерная скорость волны

$$c^2 = 1 - \mu_0^2. \quad (11)$$

Из следующего приближения по ε , учитывая (10) и (11), находится система уравнений, являющихся составными для u_{10} :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 u_{10}}{\partial \xi \partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{R}{l} \right)^2 \frac{\mu_0^2 \sqrt{1-\mu_0^2}}{2} \frac{\partial^4 u_{10}}{\partial \xi^4} + \frac{2m}{E\varepsilon} \left(\frac{u_m}{l} \right)^2 (1-\mu_0 + \mu_0^2) \sqrt{1-\mu_0^2} \left(\frac{\partial u_{10}}{\partial \xi} \right)^2 \frac{\partial^2 u_{10}}{\partial \xi^2} - \varepsilon_g \frac{R^2 \mu_0^2}{c_0 l \varepsilon} \frac{\partial^3 u_{10}}{\partial \xi^3} = \\ & = - \frac{l^2}{\varepsilon u_m \rho_0 h_0 c_0^2} \frac{1}{2\sqrt{1-\mu_0^2}} \left[q_x - \mu_0 \frac{R}{l} \frac{\partial q_n}{\partial \xi} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$



В случае отсутствия жидкости правая часть уравнений (12) равна нулю и получается известное модифицированное уравнение Кортевега – де Вриза – Бюргера (МКДВ-Б) для

$$\frac{\partial u_{10}}{\partial \xi} = \mu_0 \frac{w_m l}{u_m R} u_{30}.$$

3. Для определения правой части уравнения (12) введем безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned} V_r &= w_m \frac{c_0}{l} v_r, & V_x &= w_m \frac{c_0}{R_1} v_x, & r^* &= \frac{r}{R_1}, \\ t^* &= \frac{c_0}{l} t, & x^* &= \frac{x}{l}, & p &= \frac{\rho v c_0 l w_m}{R_1^3} P, \\ \psi &= \frac{R_1}{l} = O(\varepsilon^{1/2}), & \lambda &= \frac{w_m}{R_1} = O(\varepsilon), \\ \psi &\ll 1, & \lambda &\ll 1. \end{aligned} \quad (13)$$

Подставляя (13) в уравнения гидродинамики (1) и граничные условия (2), представим безразмерные скорость и давление в виде разложения по малому параметру λ :

$$P = P^0 + \lambda P^1 + \dots \quad (14)$$

В нулевом приближении по ψ ($\psi \approx 0$ – гидродинамической теории смазки), считая $\psi \frac{R_1 c_0}{v} \ll 1$ – ползущие течения [6, 7], и в нулевом приближении по λ получаем уравнения гидродинамики (классические уравнения гидродинамической теории смазки):

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^0}{\partial r^*} &= 0, & \frac{\partial P^0}{\partial x^*} &= \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial v_x^0}{\partial r^*} \right), \\ \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* v_r^0 \right) &+ \frac{\partial v_x^0}{\partial x^*} &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

и граничные условия

$$\begin{aligned} r^* \frac{\partial v_r^0}{\partial r^*} &= 0, & r^* \frac{\partial v_x^0}{\partial r^*} &= 0 & \text{при } r^* &= 0, \\ v_r^0 &= -\frac{\partial u_3}{\partial t^*}, & v_x^0 &= \frac{u_m R_1}{w_m l} \frac{\partial u_1}{\partial t^*} & \text{при } r^* &= 1. \end{aligned} \quad (16)$$

Из решения задачи (15), (16) следует, что

$$\begin{aligned} P^0 &= 16 \int \left[\frac{1}{2} \frac{u_m R_1}{w_m l} \frac{\partial u_1}{\partial t^*} - \int \frac{\partial u_3}{\partial t^*} dx^* \right] dx^*, \\ \left[\frac{\partial v_x^0}{\partial r^*} \right]_{r^*=1} &= 8 \left[\frac{1}{2} \frac{u_m R_1}{w_m l} \frac{\partial u_1}{\partial t^*} - \int \frac{\partial u_3}{\partial t^*} dx^* \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Учитывая, что были введены переменные (8), (9), и имея соотношения (10) и (11), из (17) получим:

$$P^0 = 8 \sqrt{1 - \mu_0^2} \frac{u_m R_1}{w_m l} \left[2 \mu_0 \frac{R}{R_1} - 1 \right] u_{10}, \quad (18)$$

$$\left[\frac{\partial v_x^0}{\partial r^*} \right]_{r^*=1} = 4 \sqrt{1 - \mu_0^2} \frac{u_m R_1}{w_m l} \left[2 \mu_0 \frac{R}{R_1} - 1 \right] \frac{\partial u_{10}}{\partial \xi}.$$

С принятой точностью по $\varepsilon, \psi, \lambda$ из (5) найдем

$$\begin{aligned} q_x &= \left[\rho v \frac{w_m c_0}{R_1^2} \frac{\partial v_x^0}{\partial r^*} \right]_{r^*=1}, \\ q_n &= -\rho v \frac{w_m c_0}{R_1^2} \frac{l}{R_1} P, \end{aligned}$$

и, следовательно, в правой части уравнения (12) остается выражение

$$\begin{aligned} q_x - \mu_0 \frac{R}{l} \frac{\partial q_n}{\partial \xi} &= \\ &= -4 \sqrt{1 - \mu_0^2} \frac{v}{R_1 c_0} \rho c_0^2 \frac{u_m}{l} \left[1 - \left(2 \mu_0 \frac{R}{R_1} \right)^2 \right] \frac{\partial u_{10}}{\partial \xi}. \end{aligned} \quad (19)$$

С принятой точностью по ψ, ε положим $R_1 \approx R$. Подставляя (19) в уравнение (12), окончательно получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u_{10}}{\partial \xi \partial \tau} &+ \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{R}{l} \right)^2 \frac{\mu_0^2 \sqrt{1 - \mu_0^2}}{2} \frac{\partial^4 u_{10}}{\partial \xi^4} + \\ &+ \frac{2m}{E\varepsilon} \left(\frac{u_m}{l} \right)^2 (1 - \mu_0 + \mu_0^2) \sqrt{1 - \mu_0^2} \left(\frac{\partial u_{10}}{\partial \xi} \right)^2 \frac{\partial^2 u_{10}}{\partial \xi^2} - \\ &- \varepsilon_g \frac{R^2}{c_0 l \varepsilon} \frac{\mu_0^2}{2} \frac{\partial^3 u_{10}}{\partial \xi^3} - 2 \left[1 - (2 \mu_0)^2 \right] \frac{\rho l v}{\rho_0 h_0 \varepsilon R_1 c_0} \frac{\partial u_{10}}{\partial \xi} = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Легко видеть, что замена

$$\frac{\partial u_{10}}{\partial \xi} = c \varphi, \quad \eta = c_1 \xi, \quad t = c_2 \tau \quad (21)$$

позволяет записать уравнение (20) в виде

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \eta^3} + 6 \varphi^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} - \sigma_g \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta^2} - \sigma \varphi = 0. \quad (22)$$

Здесь $\sigma = +1$ (при $\mu_0 < 1/2$ – неорганические материалы), $\sigma = -1$ (при $\mu_0 > 1/2$ – живые



организмы) и $\sigma = 0$ (при $\mu_0 = 1/2$ – резина).
При этом вводится обозначение

$$\sigma_g = \varepsilon_g \frac{R^2 \mu_0^2 c_1^2}{c_0 l \varepsilon 2 c_2}.$$

Постоянные c, c_1, c_2 определяются при подстановке (21) в (20) и имеют вид

$$c_2 = \sigma 2 \left[1 - (2\mu_0)^2 \right] \frac{\rho l v}{\rho_0 h_0 \varepsilon R_1 c_0},$$

$$c_1 = \left[c_2 \varepsilon \left(\frac{l}{R} \right)^2 \frac{2}{\mu_0^2 \sqrt{1 - \mu_0^2}} \right]^{1/3},$$

$$c = \left[3 \frac{E R^2 \mu_0^2}{2m u_m^2 1 - \mu_0 + \mu_0^2} \right]^{1/2} c_1.$$

В случае отсутствия жидкости последнее слагаемое в уравнении исчезает и оно переходит в МКДВ-Б, которое только при $\sigma_g = 0$ превращается в МКДВ и имеет точное частное решение в виде солитона и антисолитона

$$\varphi = \pm \frac{k}{(k(\eta + \eta_0) - k^3 t)}. \quad (23)$$

Это решение при $t = 0$ можно взять в качестве начального условия при численном решении задачи Коши для уравнения (22).

4. В работах [8–10] развит подход к построению разностных схем, основанный на построении переопределенной системы разностных уравнений, получаемой из аппроксимации интегральных законов сохранения и интегральных соотношений, связывающих искомые функции и их производные. В результате разностная схема определяется как условие совместности для данной системы. Таким образом, получается разностная схема метода конечных объемов, автоматически обеспечивающая выполнение интегральных законов сохранения по областям, составленным из базовых конечных объемов.

Запишем уравнение (22) в интегральной форме:

$$\oint_{\partial\Omega} -(2\varphi^3 + \varphi_{\eta\eta} - \sigma_g \varphi_\eta) dt + \varphi d\eta - \iint_{\Omega} \sigma \varphi dt d\eta = 0 \quad (24)$$

для любой области Ω . Для перехода к дискретной формулировке сопоставим $u_j^n = \varphi(t_n, \eta_j)$ и выберем в качестве базового контур, показанный на рис. 1.

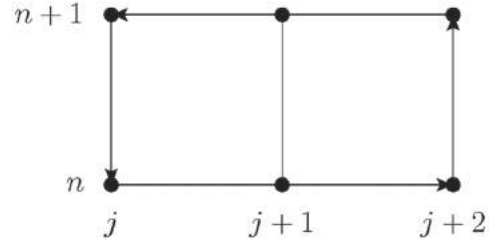


Рис. 1. Базовый контур для уравнения

Добавим интегральные соотношения

$$\begin{aligned} \int_{t_n}^{t_{n+1}} u_t dt &= u(t_{n+1}, \eta) - u(t_n, \eta), \\ \int_{\eta_j}^{\eta_{j+1}} u_\eta d\eta &= u(t, \eta_{j+1}) - u(t, \eta_j), \\ \int_{\eta_j}^{\eta_{j+1}} u_{\eta\eta} d\eta &= u_\eta(t, \eta_{j+1}) - u_\eta(t, \eta_j). \end{aligned} \quad (25)$$

Используя для интегрирования по времени и по четным производным по η формулу трапеций, а по нечетным производным по η формулу среднего значения и полагая $t_{n+1} - t_n = \tau$, $\eta_{j+1} - \eta_j = h$, перепишем соотношения (24), (25) в виде

$$\begin{aligned} & - \left(2u_j^{3n} + 2u_j^{3n+1} - 2u_{j+2}^{3n} - 2u_{j+2}^{3n+1} \right) + \\ & + \left(u_{\eta\eta_j}^n + u_{\eta\eta_j}^{n+1} - u_{\eta\eta_{j+2}}^n - u_{\eta\eta_{j+2}}^{n+1} \right) - \\ & - \sigma_g \left(u_{\eta_j}^n + u_{\eta_j}^{n+1} - u_{\eta_{j+2}}^n - u_{\eta_{j+2}}^{n+1} \right) \cdot \frac{\tau}{2} + \\ & + (u_{j+1}^{n+1} - u_{j+1}^n) \cdot 2h - \sigma (u_{j+1}^{n+1} + u_{j+1}^n) \cdot h\tau = 0, \\ & (u_{t_j}^{n+1} + u_{t_j}^n) \cdot \frac{\tau}{2} = u_j^{n+1} - u_j^n, \\ & (u_{\eta_{j+1}}^n + u_{\eta_j}^n) \cdot \frac{h}{2} = u_{j+1}^n - u_j^n, \\ & u_{\eta\eta_{j+1}}^n \cdot 2h = u_{\eta_{j+2}}^n - u_{\eta_j}^n. \end{aligned} \quad (26)$$

Вводя сеточные операторы сдвига θ_t, θ_η по переменным t, η соответственно, запишем уравнения в операторной форме:

$$\begin{aligned} & -(1 + \theta_t - \theta_\eta^2 - \theta_t \theta_\eta^2) \circ (3u^2 + u_{\eta\eta} - \sigma_g \varphi_\eta) \cdot \frac{\tau}{2} + \\ & + (\theta_\eta \theta_t - \theta_\eta) \circ u \cdot 2h - (\theta_\eta \theta_t + \theta_\eta) \circ \sigma u \cdot h\tau = 0, \\ & (\theta_t + 1) \circ u_t \cdot \frac{\tau}{2} = (\theta_t - 1) \circ u, \\ & (\theta_\eta + 1) \circ u_\eta \cdot \frac{h}{2} = (\theta_\eta - 1) \circ u, \\ & \theta_\eta \circ u_{\eta\eta} \cdot 2h = (\theta_\eta^2 - 1) \circ u_\eta. \end{aligned} \quad (27)$$



Выбирая допустимое лексикографическое упорядочение сначала по функциям $u_{\eta\eta} > u_\eta > u_t > u$, затем по переменным $\theta_\eta > \theta_t$, можно построить базис Грёбнера или инво-

лютивный базис [8]. В результате получим следующую разностную схему для уравнения (22), аналогичную схеме Кранка–Николсона для уравнения теплопроводности:

$$\begin{aligned} & \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\tau} + 2 \frac{(u_{j+1}^{3n+1} - u_{j-1}^{3n+1}) + (u_{j+1}^{3n} - u_{j-1}^{3n})}{4h} + \\ & + \frac{(u_{j+2}^{n+1} - 2u_{j+1}^{n+1} + 2u_{j-1}^{n+1} - u_{j-2}^{n+1}) + (u_{j+2}^n - 2u_{j+1}^n + 2u_{j-1}^n - u_{j-2}^n)}{4h^3} - \\ & - \sigma_g \frac{(u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}) + (u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n)}{2h^2} - \sigma \frac{u_j^{n+1} + u_j^n}{2} = 0. \end{aligned}$$

Результаты проведенного компьютерного моделирования представлены на рис. 2–4. Расчеты позволяют сделать следующие выводы. Наличие жидкости в оболочке приводит к существенному изменению характера распространения в ней продольных волн деформаций. Если в оболочке нет жидкости и рассеяния энергии, уединённая волна (солитон) движется, сохраняя свою первоначальную форму и скорость. Наличие жидкости в оболочке из неорганических материалов без рассеяния энергии ведет к росту амплитуды волны на малых временах, а затем к формированию на переднем фронте волны осцилляций (см. рис. 2). При наличии рассеяния энергии рост амплитуды замедляется и осцилляции ослабевают (см. рис. 3). Таким образом, можно утверждать, что жидкость способствует постоянной дополнительной «подпитке» энергией (из источника первоначального возбуждения),

обеспечивающей рост амплитуды и генерации колебаний на переднем фронте волны.

Наличие жидкости в оболочке из органических материалов ведет к быстрому уменьшению амплитуды волны, т. е. к её затуханию. Осцилляции на переднем фронте волны не наблюдаются (см. рис. 4). Для поддержки процесса распространения волны необходимо периодическое её возбуждение.

Проведенные исследования направлены на развитие математических моделей, адекватно описывающих реологические свойства крови, лимфы и других биологических жидкостей. Использование данных моделей в свою очередь позволит существенно расширить возможности анализа экспериментальных данных по исследованию кровотока, лимфотока, пульсовых волн и т.д., динамика которых носит принципиально нелинейный характер, что в свою очередь имеет

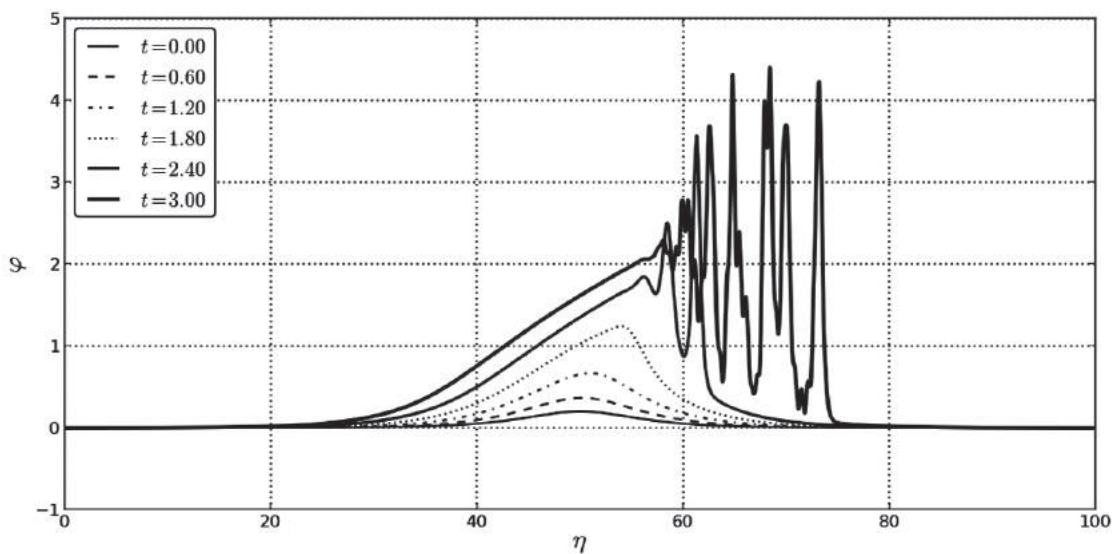


Рис. 2. График численного решения уравнения с начальным условием (23) при $\sigma_g = 0.0$, $\sigma = 1.0$, $k = 0.2$ и для $t = 0.0...3.00$

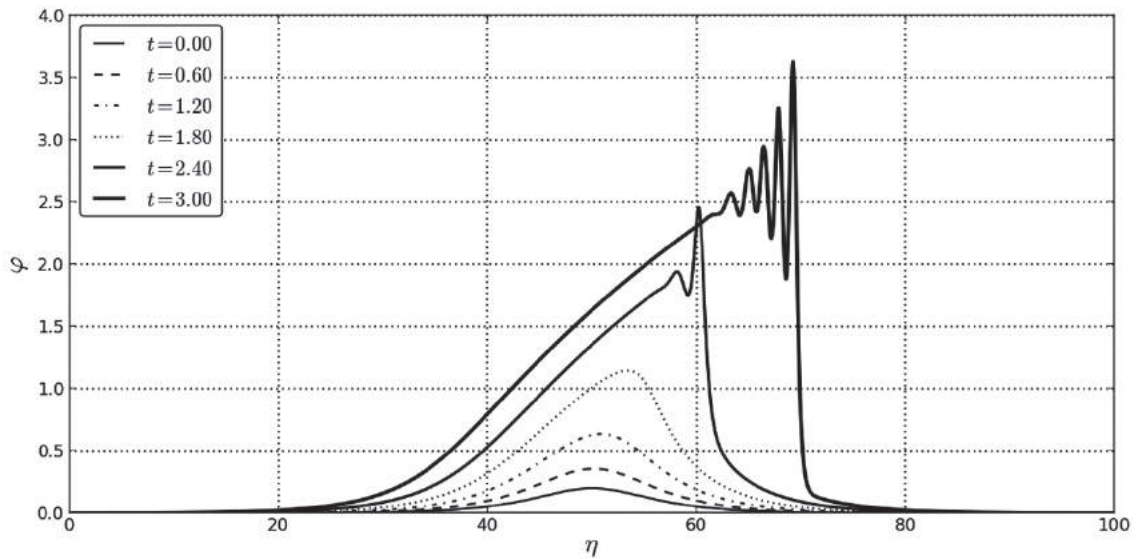


Рис. 3. График численного решения уравнения (22) с начальным условием (23) при $\sigma_g = 1.0$, $\sigma = 1.0$, $k = 0.2$ и для $t = 0.0 \dots 3.00$

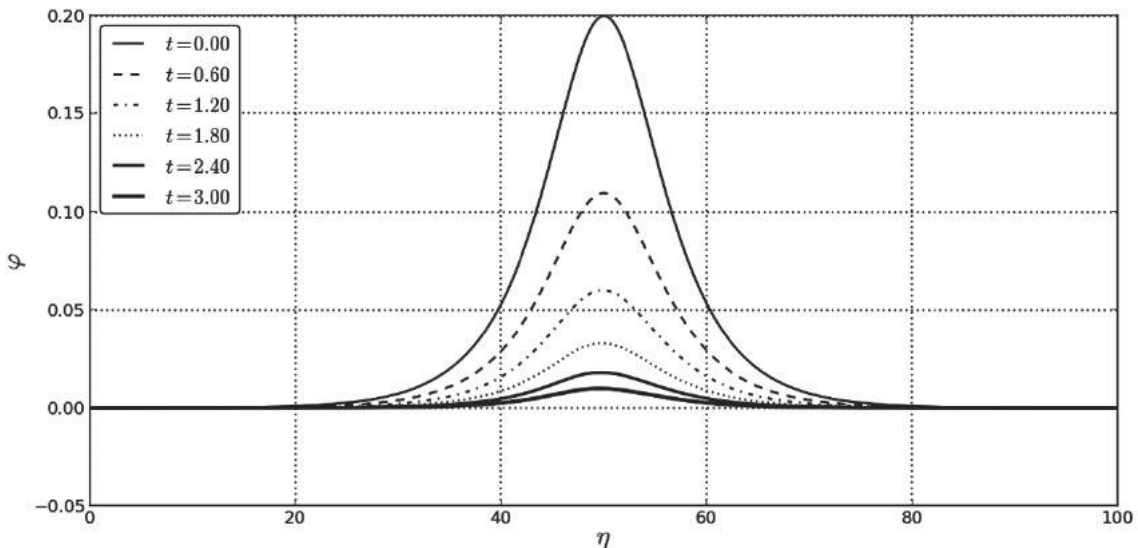


Рис. 4. График численного решения уравнения (23) с начальным условием (23) при $\sigma_g = 1.0$, $\sigma = -1.0$, $k = 0.2$ и для $t = 0.0 \dots 3.00$

принципиальное значение для развития диагностических методов в современной медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-01-00177-а) и Гранта Президента РФ (проект № МД-1025.2012.8).

Список литературы

1. Землянухин А. И., Могилевич Л. И. Нелинейные волны деформаций в цилиндрических оболочках // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1995. Т. 3, № 1. С. 52–58.
2. Землянухин А. И., Могилевич Л. И. Нелинейные волны в цилиндрических оболочках : солитоны, симметрии, эволюция / Саратов. гос. техн. ун-т. Саратов, 1999. 132 с.
3. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М. : Дрофа, 2003. 840 с.
4. Каузерер К. Нелинейная механика. М. : Иностран. лит., 1961. 240 с.
5. Вольмир А. С. Оболочки в потоке жидкости и газа : задачи гидроупругости. М. : Наука, 1979. 320 с.
6. Чивилихин С. А., Попов И. Ю., Гусаров В. В. Динамика скручивающихся нанотрубок в вязкой жидкости // Докл. РАН. 2007. Т. 412, № 2. С. 201–203.
7. Попов Ю. И., Розыгина О. А., Чивилихин С. А., Гусаров В. В. Солитоны в стенке нанотрубки и стоково течение в ней // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, вып. 18. С. 42–54.



8. Блинков Ю. А., Мозжилкин В. В. Генерация разностных схем для уравнения Бюргера построением базисов Грёбнера // Программирование. 2006. Т. 32, № 2. С. 71–74.
9. Gerdt V. P., Blinkov Yu. A., Mozhilkin V. V. Gröbner bases and generation of difference schemes for partial differential equations // Symmetry, Integrability and Geometry : Methods and Applications. 2006. Vol. 2. P. 26. URL: <http://www.emis.de/journals/SIGMA/2006/Paper051/index.html> (дата обращения: 12.02.2010).
10. Gerdt V. P., Blinkov Yu. A. Involution and difference schemes for the Navier-Stokes equations // Computer Algebra in Scientific Computing / Lecture Notes in Computer Science. Berlin : Springer-verlag, 2009. Vol. 5743. P. 94–105.

УДК 546.26

ШАРОВИДНЫЙ ГРАФИТ – УНИКАЛЬНОЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДА

А. А. Аникин, С. Б. Вениг, Д. И. Биленко, А. Н. Грибов

Саратовский государственный университет
E-mail: gribovan@mail.ru

Шаровидный графит – малоизученная форма графита. Известно, что его присутствие влияет на придание серым чугунам свойств сталей. Проведенными исследованиями установлено, что шаровидный графит является уникальной слоисто-спиральной системой микро- и наноструктур, неоднородной по фазовому составу, структуре и элементному составу с преимущественно периодическим чередованием близких слоёв. Такие системы могут обладать свойствами и их сочетаниями, существенно иными, нежели отдельные микро- и наночастицы и композиты на их основе. Высокое отношение площади поверхности к объёму в таких частицах, варьируемая насыщенность связей и переменная топология указывают на перспективность изучения физических, адсорбционных и каталитических свойств и создания ряда устройств на их основе.

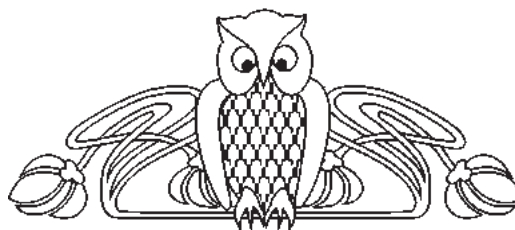
Ключевые слова: углерод, графит, шаровидный графит, высокопрочный чугун, контейнер, свойства, состав, морфология, строение.

Spheroidal Graphite – Unique Morphological Formation of Carbon

А. А. Anikin, S. B. Wenig, D. I. Bilenko, A. N. Gribov

Spheroidal graphite is little-known form of graphite. It is known that its presence affects the properties of gray cast iron post, typical steels. Research evidence that the spheroidal graphite is a unique layered spiral system of micro-and nanostructures, the inhomogeneous phase composition, structure and elemental composition with predominantly periodic alternation of closely spaced layers. Such systems can have properties and their combinations significantly different than the individual micro-and nanoparticles and composites based on them. The high ratio of surface area to volume ratio in these particles, varied richness of relationships and the topology of the variable point to their promise to study their physical adsorption and catalytic properties and a number of devices based on them.

Key words: carbon, graphite, spheroidal graphite, ductile iron, container, properties, composition, morphology, structure.



Разнообразие свойств, которые присущи углероду и его соединениям, исключительно велико. Углерод и содержащие его материалы встречаются в бесчисленных процессах живой и неживой природы и служат объектами непрекращающихся фундаментальных исследований [1]. Однако до настоящего времени в исследовании морфологических образований углерода и их влияния на различные процессы, и тем более на управление этими процессами, остается много белых пятен. К таким белым пятнам следует отнести графит шаровидной формы (ШГ). Данных о наличии ШГ в природе в литературе нами не обнаружено. Графит шаровидной формы чаще всего связывают с получением высокопрочных чугунов с такой формой графита при модифицировании их магнием, церием, иттрием, лантаном, неодимом, празеодимом и лигатурами на их основе. Введение в расплав серого чугуна, имеющего низкие физико-механические свойства, сотых долей процента модификаторов превращает последний в высококачественную сталь со специальными физико-механическими свойствами (износостойкость, коррозионная стойкость, жаростойкость и др.). Например, на рис. 1 представлено изменение механических свойств ферритного чугуна в зависимости от количества введенного модификатора – иттрия – при вторичном модифицировании ферросилицием марки ФС 75.

При этом форма включений углерода в чугуне превращается из пластинчатой в шаровидную (рис. 2) [2].

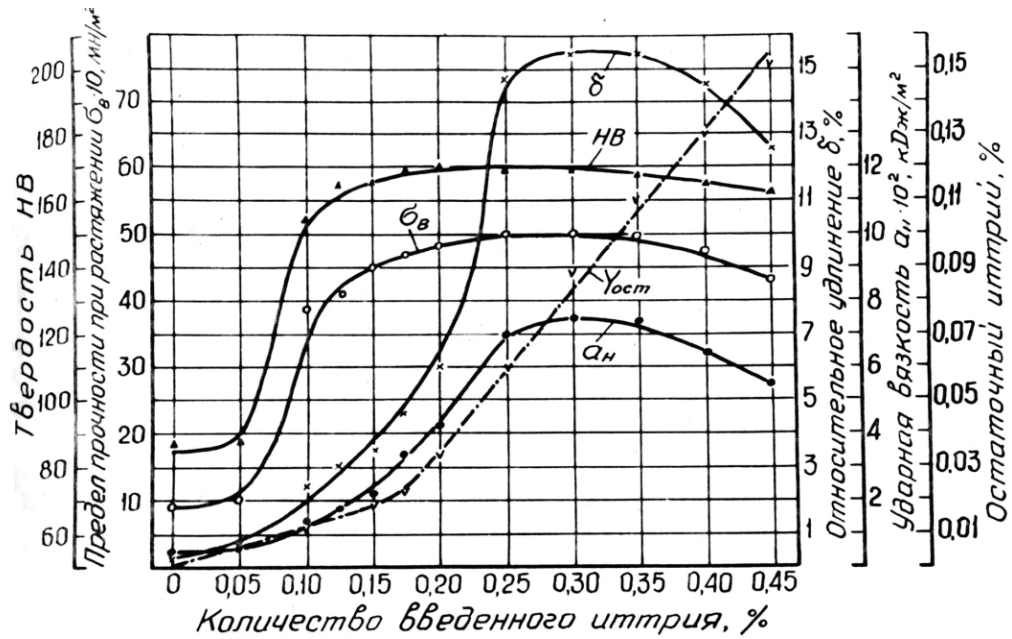


Рис. 1. Изменение механических свойств ферритного чугуна в зависимости от количества введенного иттрия при вторичном модифицировании 1%-ным ферросилицием марки ФС 75



а



б

Рис. 2. Форма включений графита в высокопрочном чугуне: а – до введения иттрия; б – после введения 0.20% иттрия

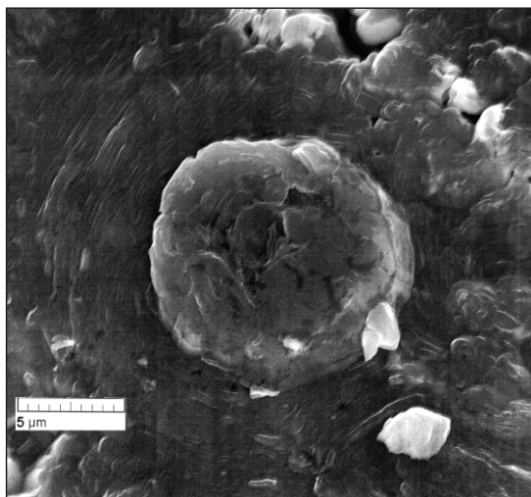
Данное обстоятельство играет ключевую роль в изменении физико-механических свойств чугуна. Производство и использование высокопрочного чугуна с ШГ в машиностроении, особенно взамен стали и чугунов легированных хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием и другими элементами, в значительной степени определяют технологичность, экономическую эффективность в производстве и высокие эксплуатационные свойства деталей, изготовленных из такого чугуна. А это, в свою очередь, приводит к снижению потребления дефицитных материалов и затрат труда, а также способствует сохранению экологической чистоты природы [3].

Следует отметить, что не все вопросы технологии производства высокопрочного чугуна с ШГ достаточно разработаны. Отсутствие общепринятого механизма образования ШГ, как и детальных связей между технологическими факторами, образованием и свойствами ШГ и характеристиками металла объясняются не только сложностью и многопараметровостью процессов, но и в немалой степени недостаточностью знаний о самом ШГ. Например, рядом работ [4–6] установлено, что изменение шаровидности частиц может отображать существенное изменение его функциональных характеристик, однако причины таких изменений и связей практически не изучены.

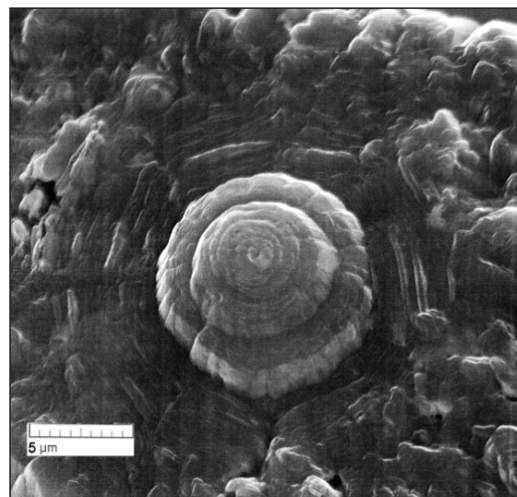


В ходе проведенных нами исследований установлено, что ШГ является слоисто-спиральной системой микро- и нанообразований, неоднородной по фазовому составу, структуре и элементному составу с преимущественно периодическим чередованием близких слоёв. Это иллюстрируется на рис. 2, 3, где представлены

характерные электронно-микроскопические изображения частицы ШГ в образце чугуна, легированного иттрием, до и после травления ионами аргона. Видно (см. рис. 3), что шаровидный графит не однороден, имеет несколько зон, отличных друг от друга как по строению, так и по свойствам и составу.



a



б

Рис. 3. Фрактограммы включения шаровидного графита (сканирующий электронный микроскоп MIRA (TESCAN): *a* – на изломе образца; *б* – внутреннее строение включения шаровидного графита после ионного травления аргоном

Такие системы могут обладать свойствами и их сочетаниями, существенно иными, нежели отдельные микро- или наночастицы и обычные композиты на их основе. Несомненный интерес представляет то, что сравнительно малые изменения свойств таких частиц, например их шаровидности, существенно влияют на свойства композита даже при их малой концентрации.

Как показывают исследования, уникальность ШГ не исчерпывается его использованием в металлургии при производстве высокопрочных чугунов. Шаровидный графит в различных технологиях может использоваться, например как контейнер для хранения газов, в частности, водорода. Сочетание необычных механических, электронных и электродинамических свойств могут явиться основой ряда других применений.

Проведенные на настоящий момент исследования ШГ показали, что для объяснения причин его возникновения в высокопрочном чугуне, совершенствования технологии его производства, разработки новых способов его получения, определения областей его использования

необходимо провести комплексные исследования, в частности исследования распределения химического состава по объему, особенностей строения, термодинамики и кинетики образования зон и их свойств.

Список литературы

1. Убеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения / пер. с англ. Е. С. Головина, О. А. Цуханова. М.: Мир, 1965. 257 с.
2. Аникши А. А. Иттриевый чугун. М.: Машиностроение, 1976. 94 с.
3. Ковалевич Е. В. Экологически безопасная технология получения чугуна с шаровидным графитом // Литейное производство. 2010. № 12. С. 2–5.
4. Ledbetter H., Datta, S. Cast Iron Elastic Constants : Effect of Graphite Aspect Ratio // Z. Metallkd. 1992. Vol. 83, № 3. P. 195–198.
5. Pundale S. H., Rogers R. J., Nadkarni G. R. Finite Element Modelling of Elastic Modulus in Ductile Irons : Effect of Graphite Morphology // AFS Trans. 2000. № 98–102. P. 99–105.
6. Li J., Lu L., Lai, M. O. Quantitative Analysis of the Irregularity of Graphite Nodules in Cast Iron // Materials Characterization. 2000. Vol. 45. P. 83–88.



УДК 539.193/194;535/33/34

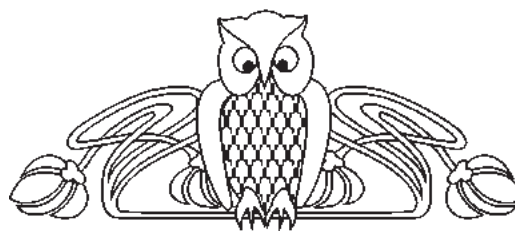
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА СПИНОХРОМОВ

М. Д. Элькин, Л. М. Бабков¹

Саратовский государственный технический университет

¹Саратовский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru



В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных спектров спиназарина, этилспиназарина и эхинохрома.

Ключевые слова: спиназарин, этилспиназарин, эхинохром, колебательные спектры, внутримолекулярное взаимодействие.

Vibrational Spectra and Structure of Spinohromes

M. D. Elkin, L. M. Babkov

Modeling calculations of geometric structure and vibrational spectra for spinazarin, ethylspinazarin, echinochrom is carried.

Key words: spinazarin, ethylspinazarin, echinochrom, vibrational spectra, intramolecular interaction.

Введение

Спинохромы являются природными биологически активными соединениями. Попытка получить информацию о геометрической и электронной структуре этих соединений на основании экспериментальных данных по спектрам ЯМР и масс-спектрометрии предпринята в работе [1]. Однако экспериментальные данные по ИК спектрам спинохромов в публикации [1] ограничены несколькими полосами в диапазоне 3700–1600 см⁻¹, а полная интерпретация колебательных спектров, как это принято в молекулярной динамике [2], не проводилась.

Попытка использовать неэмпирические методы квантовой механики молекул для оценки спектра фундаментальных колебаний отдельных представителей спинохромов были предприняты авторами работы [3]. Результаты модельных расчетов, выполненные в рамках метода DFT/B3LYP/6-31G*, приведены лишь для диапазона 1500–1800 см⁻¹ без учета ангармонического смещения полос и анализа возможного наличия внутримолекулярного взаимодействия гидроксильных групп с фрагментами С=О.

Необходимость учета упомянутых факторов была продемонстрирована в работах [4–6] при моделировании конформационной структуры и колебательных состояний ряда соединений,

содержащих нафтазариновый фрагмент. Исследование носило предварительный характер, а его основная цель – анализ влияния различных базисных наборов на численные оценки геометрии и параметров адиабатического потенциала соединений.

Цель данной статьи – построение структурно-динамических моделей спиназарина (2,3,5,8-пентагидрокси-1,4-нафтохинон), этилспиназарина (2,3,5,8-пентагидрокси-6-этил-1,4-нафтохинон) и эхинохрома (2,3,5,7,8-пентагидрокси-6-этил-1,4-нафтохинон) (рисунок), анализ влияния внутримолекулярного взаимодействия на положение полос в колебательных спектрах, выделение признаков спектральной идентификации соединений.

Ангармоническая модель молекулярных колебаний

Для описания молекулярных колебаний выбрана математическая модель [7]:

$$2H = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2)/2 + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/2} P_\beta \mu^{1/4} + \\ + 1/3 F_{rst} Q_r Q_s Q_t + 1/12 F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u, \quad (1)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний, см⁻¹; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; $P_\alpha = L(\alpha; sr) Q_s P_r$; $L(\alpha; sr)$ – постоянные Кориолиса; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [8]:

$$E^V = v_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2). \quad (2)$$

Здесь n_s – квантовые числа колебательного состояния.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2 \chi_{ss}$ и $X_s = 1/2 \chi_{sr}$



В программном продукте «Gaussian» [9] используется модель (1), а выражения для ангармонических постоянных χ_{sr} заимствованы из работы [10].

$$\Delta E_V = \langle V | \Delta E | V \rangle + \langle V | \Delta E | V' \rangle \langle V' | \Delta E | V \rangle / (E_V - E_{V'}), \quad (3)$$

где ΔE – второе и третье слагаемые правой части уравнения (1), а также рекуррентным соотношением

$$Q^s | V_s \rangle = ((V_s + 1)/2)^{1/2} | V_s + 1 \rangle + (V_s/2)^{1/2} | V_s - 1 \rangle. \quad (4)$$

В итоге для ангармонических постоянных χ_{sr} в формуле (2) получим

$$\chi_{ss} = 1/16(F_{sss} - 5/48(F_{sss})^2 / v_s + 1/8(F_{ssr}/2)^2(1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r)(1 - \delta_{sr}), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & 1/4(F_{ssrr}/4) - 1/8(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r))(1 - \delta_{sr}) + \\ & + 3/8(F_{srt})^2(1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + \\ & + 1/(v_t + v_r - v_s))(1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) + L(\alpha; sr)^2(1/(v_s + v_r) + 1/(v_s - v_r))/2. \end{aligned} \quad (6)$$

При наличии резонанса типа Ферми [10] расхождение взаимодействующих колебательных

$$2E = (v_s + v_r + v_t) \pm ((F_{srt})^2(2 - \delta_{rt})/16 + (v_s - v_r - v_t)^2)^{1/2}. \quad (7)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями v_s и v_r снимает квадратичная силовая постоянная F_{ssrr}

$$2E = (v_s + v_r) \pm ((F_{ssrr}/8)^2 + (v_s - v_r)^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Выражение (6) для ангармонических постоянных в отличие от [10] несимметрично по индексам. Это позволяет оценить роль каждого слагаемого в выражениях (5) и (6) в ангармоническом смещении частот в различных диапазонах спектра.

Модельные расчеты геометрии молекул и ангармонических силовых постоянных осуществлялись в предположении, что спиназарин обладает симметрией C_{2v} , этилспиназарин – симметрией C_s , а эхинохром принадлежит группе симметрии C_1 . Модельные расчеты эхинохрома для конфигурации симметрии C_s не воспроизводят частоты крутильных колебаний. Три мнимые частоты по абсолютной величине выходят за пределы ошибок численных методов компьютерной технологии «Gaussian» [9] для низкочастотных колебаний.

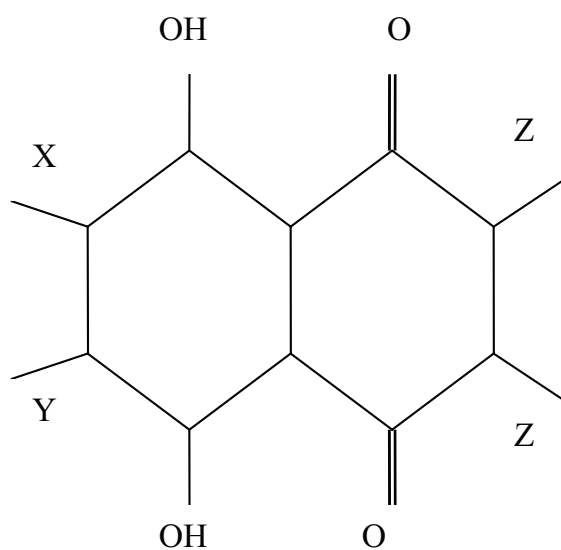
Оптимизация геометрии исследуемых соединений приводит к следующим значениям длин связей и валентных углов для сопряженных шестичленных колец: $R_{CC} = 1.36\text{--}1.47 \text{ \AA}$ ($1.34\text{--}1.48 \text{ \AA}$), $\angle_{CCC} = 118.9\text{--}120.4^\circ$ ($117.7\text{--}121.9^\circ$),

Для получения явных выражений для параметров χ_{sr} воспользуемся обычной схемой теории возмущения квантовой механики

ем для волновых функций (функций Эрмита–Гаусса [10]) для гармонической части уравнения (1)

состояний можно оценить с помощью соотношения [8]

в скобках приведены данные для нафтазарина. При этом влияние заместителей X, Y, Z (см. рисунок) приводит к изменению соответствующих длин связей в пределах 0.01 \AA , а углов $\sim 0.1^\circ$. Наименьшую длину ($1.36\text{--}1.37 \text{ \AA}$) имеют связи CC, параллельные общей связи двух колец. Изменение валентных углов между связями колец и заместителями X, Y, Z отличается от значений в нафтазарине не более чем на 2° .



Молекулярные диаграммы нафтазарина (X, Y, Z = H), спиназарина (X, Y = H; Z = OH), этилспиназарина (X = H; Y = Et; Z = OH) и эхинохрома (X, Z = OH; Y = Et)



Для гидроксильных групп значения геометрических параметров меняются в диапазонах: $R_{CO} = 1.34\text{--}1.35 \text{ \AA}$; $R_{OH} = 0.97\text{--}1.0 \text{ \AA}$; $A_{COH} = 104.8\text{--}106.9^\circ$, для этилового фрагмента: $R_{CO} = 1.44\text{--}1.45 \text{ \AA}$, $R_{CC} = 1.51\text{--}1.52 \text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.09\text{--}1.1 \text{ \AA}$, $A_{COC} = 119.4\text{--}120^\circ$. Валентные углы этого фрагмента отличаются от тетраэдрических на величину $\sim 3^\circ$.

Результаты модельных расчетов частот фундаментальных колебаний 1,4-нафтохинона нафтазарина, спиназарина, этилспиназарина представлены в табл. 1. Исключены из рассмотрения полосы низкой интенсивности и валентные колебания связей СН.

Отметим, что для первых двух соединений интерпретация колебаний в диапазоне ниже 1800 см^{-1} , предложенная в работах [11, 12], согласуется с результатами неэмпирических квантовых расчетов [4–6].

В нафтазарине имеет место внутримолекулярное взаимодействие между фрагментом $C=O$ и гидроксильными группами. Оптимизация геометрии приводит к значению длины водородной связи $\sim 1.7 \text{ \AA}$, а экспериментальное значение частот валентных колебаний связи ОН согласно данным из работ [4–6] снижается на величину $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с таковой ($\sim 3600 \text{ см}^{-1}$) для гидроксизамещенных фенола и шестичленных азациклов [13]. Это указывает на наличие внутримолекулярной водородной связи.

Вычисленные в гармоническом приближении частоты валентных колебаний связей ОН в нафтазарине ($\sim 3310 \text{ см}^{-1}$) превышают экспериментальные значения на величину $\sim 250 \text{ см}^{-1}$. При этом энергетическая щель между симметричным (A_1) и антисимметричным (B_2) значениями меньше той, что принята по умолчанию ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) в компьютерной технологии «Gaussian» [9]. Возможность присутствия резонанса типа Дарлинг–Деннисона [10] учитывается при вычислении ангармонических постоянных χ_{sr} в выражении (2). Алгоритм расчета ангармонического смещения частот, заложенный в технологии «Gaussian», приводит к значениям $\sim 2950 \text{ см}^{-1}$. Величина энергетической щели сохраняется.

Если же воспользоваться соотношением (8), то квартичная силовая постоянная $F_{qqq'q'}$ (табл. 2) разводит резонирующие фундаментальные состояния лишь до величины $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ (штрихом помечены антисимметричные нормальные координаты).

Оценим ангармоническое смещение частот валентных колебаний связи ОН нафтазарина с помощью соотношений (5) и (6) для ангармонических постоянных χ_{sr} , используя вычисленные в рамках технологии «Gaussian» кубические и квартичные силовые постоянные, наиболее значимые из которых приведены в табл. 2.

Для симметричного валентного колебания основной вклад в ангармоническое смещение вносит второе слагаемое в выражении (5) для диагональной ангармонической постоянной. Вклад такого же знака дает третье слагаемое выражения (5) за счет деформационных колебаний типа симметрии A_1 . Этот вклад нивелирует положительный сдвиг за счет квартичной силовой постоянной $F_{qqqq'}$. В недиагональную ангармоническую постоянную $\chi_{qq'}$ доминирующий вклад вносит квартичная силовая постоянная $F_{qqq'q'}$.

Для антисимметричного валентного колебания связи ОН основной вклад в диагональную ангармоническую постоянную $\chi_{q'q}$ вносит третье слагаемое формулы (5), а в недиагональную ангармоническую постоянную $\chi_{q'q}$ – второе слагаемое формулы (6). Именно это слагаемое обеспечивает расхождение резонирующих в гармоническом приближении валентных колебаний связей ОН до значений, указанных в табл. 1.

Спиназарин можно рассматривать как 2,3-гидроксизамещенные нафтазарина. Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные по ИК спектрам соединения касаются трех полос – 3520 , 3433 и 1601 см^{-1} [1]. Поэтому результаты неэмпирических квантовых расчетов фундаментальных колебаний спиназарина, представленные в табл. 1, следует рассматривать как предсказательные.

Оптимизация геометрии спиназарина для расстояний от атома кислорода фрагмента $C=O$ до атома водорода гидроксильных групп в положениях 5.8 и 2.3 приводит соответственно к значениям 1.75 \AA и 2.05 \AA . Расчетные значения частот валентных колебаний связей ОН гидроксильных групп в положениях 2.3 хорошо согласуются с данными эксперимента [12], но занижены по сравнению с таковой ($\sim 3600 \text{ см}^{-1}$) для гидроксизамещенных фенола и шестичленных азациклов [13]. Есть основания предположить, что имеет место взаимодействие типа «Ван-дер-Ваальса» [14] для фрагментов $C=O$ и гидроксильных групп в положениях 2.3. Механизм взаимодействия между фрагментом



Таблица 1

Интерпретация колебательного спектра гидрозамещенных 1,4-нафтохинона

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
1,4-нафтохинон											
Тип симметрии A1						Тип симметрии B1					
Q _{C=O}	1685	1736	1703	14,1	213	$\rho, \rho_{C=O}$	860	886	876	25,7	1,18
Q, β	1604	1667	1622	29,3	8,74	Тип симметрии B2					
Q, β	1292	1313	1285	259	30,3	Q _{C=O}	1675	1741	1706	336	0,22
Q	1021	1035	1020	38,6	22,3	Q, β	1586	1634	1602	61,1	62,3
$\beta_{C=O}$	372	375	365	14,6	2,22	Q, β	1374	1389	1362	2,76	20,1
Нафтазарин											
Тип симметрии A1						Тип симметрии B1					
ν_{OH}	3062	3308	3067	147	255	ρ_{OH}	871	883	877	102	1.29
Q, Q _{C=O} , β	1651	1706	1665	5.32	152	$\rho_{\text{CO}}, \rho_{C=O}$	622	646	816	23.5	1.52
Q, β	1599	1646	1610	1.32	67.1	Тип симметрии B2					
Q _{C=O} , β_{OH}	1564	1617	1581	174	42.7	ν_{OH}	3062	3313	2959	39.9	15.5
β_{OH}, Q	1457	1513	1452	0.13	50.0	Q _{C=O}	1617	1668	1634	459	0.28
Q, β, β_{OH}	1409	1438	1408	25.9	224	Q, β_{OH}	1581	1629	1574	16.3	55.7
Q, β_{OH}	1325	1381	1342	171	2.76	β, β_{OH}	1448	1495	1460	276	0.39
Q _{CO}	1262	1316	1287	47.9	26.9	$\gamma, \beta_{\text{OH}}$	1396	1421	1384	108	26.6
Q, β	1227	1251	1224	100	144	$\gamma, \beta_{\text{OH}}$	1343	1388	1347	107	0.60
Q	948	962	947	0.57	32.7	Q _{CO}	1303	1349	1322	10.9	5.39
Q	622	622	618	13.7	52.4	Q, γ	943	960	949	15.4	0.02
$\beta_{C=O}, \gamma$	465	471	466	1.86	20.6	$\beta_{\text{CO}}, \beta_{C=O}$	622	645	642	13.2	0.07
$\gamma, \beta_{C=O}$	456	463	461	41.8	10.7	$\beta_{\text{CO}}, \beta_{C=O}$	490	502	501	9,76	2,36
Спиназарин											
Тип симметрии A1						Тип симметрии B2					
ν_{OH}	3520	3652	3517	1.94	215	ν_{OH}	3433	3650	3425	245	41.2
ν_{OH}	–	3391	3185	156	152	ν_{OH}	–	3394	3109	29.5	42.1
Q, β	–	1735	1693	118	165	Q _{C=O}	1601	1637	1599	478	5.18
Q, β	–	1685	1642	1.89	56.6	Q, γ	–	1629	1576	174	44.4
Q _{C=O}	–	1616	1574	146	182	$\beta_{\text{OH}}, \gamma$	–	1458	1413	136	68.0
β_{OH}	–	1505	1443	4.68	89.2	β_{OH}	–	1411	1362	422	12.8
Q, β_{OH}	–	1416	1375	17.4	67.3	$\beta_{\text{OH}}, \gamma, \beta$	–	1356	1323	113	6.49
$\beta_{\text{OH}}, Q_{\text{CO}}$	–	1352	1314	724	67.2	Тип симметрии B1					
β_{OH}	–	1321	1296	34.3	7.1	ρ_{OH}	–	811	790	231	0.01
β_{OH}, Q	–	1254	1251	471	37.1	ρ_{OH}	–	608	596	218	1.49
Этилспиназарин											
ν_{OH}	3520	3662	3482	108	136	β_{OH}, β	–	1356	1315	128	1315
ν_{OH}	3433	3638	3460	148	140	β_{OH}, β	–	1337	1297	373	1297
ν_{OH}	–	3347	3190	87.2	64.3	$\beta_{\text{OH}}, \beta_{\text{CO}}$	–	1325	1286	215	1286
ν_{OH}	–	3332	3177	128	163	ρ_{OH}	–	796	776	150	0.53
Q, β_{OH}	1601	1618	1556	93.6	16.5	ρ_{OH}	–	780	761	61.8	1.17
β, β_{OH}	–	1479	1433	125	187	ρ_{OH}	–	602	587	56.2	0.86
β, β_{OH}	–	1448	1404	106	265	$\rho_{\text{OH}}, \rho_{\text{CO}}$	–	585	571	101	0.91
β_{OH}	–	1395	1352	426	44.0	$\rho_{\text{OH}}, \rho_{\text{CO}}$	–	556	543	31.1	2.17

Примечание. Интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР – в Å⁴/а.е.м.



Таблица 2

Ангармонические силовые постоянные (в см^{-1}) нафтазарина (NZ) и спиназарина (SZ)

F	NZ	SZ(5,8)	SZ(2,3)	F	NZ	SZ(5,8)	SZ(2,3)
$Fqqq$	-1979	-1954	1825	$Fqqr'p'$	-513	-597	-791
$Fqpp$	878	1030	-1473	$Fpppp$	647	880	1858
$Fqp'p'$	737	875	-1221	$Fp'p'p'p'$	476	641	1262
$Fq'pp'$	805	949	-1343	$Fq'q'qq$	830	811	750
$Fq'q'q$	-1973	-1951	1825	$Fq'q'pp$	-609	-700	-955
$Fqqqq$	826	809	750	$Fq'q'p'p'$	-512	-596	-792
$Fqppp$	-610	-701	-955	$Fq'q'q'q'$	830	811	751

C=O и гидроксильными группами в положениях 5.8, как и в нафтазарине, относится к типу водородной связи. На это указывают и значения частот деформационных колебаний связей OH (ρ_{OH}). Для гидроксильных групп в положениях 2.3 они занижены на величину $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с положениями 5.8.

Как и в нафтазарине, учет ангармонизма колебаний увеличивает щель между частотами симметричного и антисимметричного колебаний связей OH до величины $\sim 90 \text{ см}^{-1}$.

Повышение частоты валентного колебания связи OH в спиназарине, участвующей в образовании водородной связи, как и понижение частоты деформационного колебания этой связи (ρ_{OH}), согласуется с увеличением длины этой связи на 0.05 \AA по сравнению с нафтазаринном.

Как следует из табл. 2, заметно отличаются ангармонические силовые постоянные, связанные с нормальными колебаниями, интерпретированными как неплоские деформационные колебания связей OH в положениях 5.8 и 2.3.

Замена атома водорода в спиназарине на этиловый фрагмент существенного влияния на положение полос, интерпретируемых как валентные и деформационные колебания гидроксильных фрагментов, не оказывает. Экспериментальные данные, приведенные в работе [1] для трех полос – 3430 , 3354 и 1605 см^{-1} и интерпретированные как валентные колебания связей OH и C=O, C=C, согласуются с расчетными данными, представленными в табл. 1.

Интерпретация колебательного спектра эхинохрома, основанная на модельных квантовых расчетах в различных атомных базисах в рамках метода функционала плотности, дана в работе [5]. Для валентных колебаний гидроксильного фрагмента имеет место следующая теоретическая оценка: 3215 и 3160 , 3490 и 346 , 3560 см^{-1} для положений 5,8, 2,3 и 7 соответственно. Для неплос-

ских деформационных колебаний этих связей – 797 и 781 , 602 и 579 , 490 см^{-1} . Учет диффузионных составляющих атомного базиса (+) для валентных колебаний приводит к смещению не более 10 см^{-1} , для деформационных колебаний $\sim 20 \text{ см}^{-1}$. Есть основание полагать, что механизм внутримолекулярного взаимодействия в ряду рассмотренных замещенных нафтазарина сохраняется.

Заключение

Проведенные модельные расчеты колебательных спектров 1,4-нафтохинона, нафтазарина, спиназарина и эхинохрома, сопоставление с результатами имеющегося эксперимента, указывают на наличие двух типов (водородная и «Ван-дер-Ваальса») внутримолекулярного взаимодействия между фрагментами OH и C=O соединений. Есть основание полагать, что методы функционала плотности позволяют осуществлять достоверные предсказательные расчеты структуры и колебательных состояний соединений, содержащих нафтазиновый фрагмент.

Список литературы

1. Якубовская А. Я., Похилло Н. Д., Мищенко Н. П., Ануфриев В. Ф. Спиназарин и этилспиназарин – пигменты морского ежа *Scaphechinus mirabilis* // Изв. РАН. Сер. Хим. 2007. № 4. С. 788–791.
2. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2002. 548 с.
3. Бердышев Д. В., Глазунов В. П., Якубовская А. Я., Кочергин Т. Ю., Ануфриев В. Ф. Расчет нормальных колебаний и интерпретация ИК спектров производных 2,3-дигидро-3-о-(1,4-нафтохинон)-2-оксо-1,4-нафтохинона // Журн. прикл. спектр. 2006. Т. 75, № 6. С. 713–720.
4. Эрман Е. А., Элькин П. М. Компьютерное моделирование внутримолекулярного взаимодействия в эхинохроме // Изв. Волгогр. гос. техн. ун-та. 2010. Вып. 8, № 6(66). С. 41–45.



5. Элькин М. Д., Степанович Е. Ю., Костерина Э. К., Березин В. И. Структурно-динамические модели этилспиназарина и эхинохрома // Прикаспийский журнал : Управление и высокие технологии. 2010. № 1. С. 44–52.
6. Элькин П. М., Степанович Е. Ю., Пулин В. Ф., Можжаева Н. А. Компьютерное моделирование динамики и структуры спиназарина // Вестн. Сарат. гос. техн. ун-та. 2010. № 3(46). С. 42–49.
7. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation // J. Mol. Phys. 1972. Vol. 24, №. 6. P. 1265–1290.
8. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М. : Мир, 1969. 772 с.
9. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
10. Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbook der Phys. 1953. Vol. 37, № 1. P. 173–313.
11. Nonella M. Structures and harmonic force field of 1,4-naphthoquinone and naphthalene : a density functional study // J. Mol. Structure. 1996. Vol. 132. P. 7–21.
12. Tabrizi M. Z., Tayyari S. F., Tayyari F., Behforouz M. Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and density functional theory calculations of naphthazarin // Spectrochim. Acta. 2004. Vol. 60A, № 1. P. 111–120.
13. Yadav B. S., Ali I., Kumar P., Yadav P. FTIR and Laser Raman spectra of 2-hydroxy-5-methyl-3-nitro pyridine // Indian J. of Pure & Applied Physics. 2007. Vol. 45. P. 979–983
14. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М. : ГИФМЛ, 1963. 701 с.

УДК 537.636; 53.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЕПОНИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МИКРОЧАСТИЦ В КОЖЕ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ НАНЕСЕНИИ

Э. А. Генина¹, А. Н. Башкатов¹, В. В. Тучин^{1, 2, 3}

¹Саратовский государственный университет

²Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

³Университет Оулу, Финляндия

E-mail: eagenina@yandex.ru

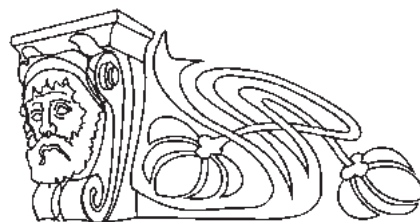
Экспериментально исследована глубина проникновения и локализация магнитных микрочастиц в коже под действием постоянного магнитного поля. В работе использовался магнитный порошок, изготовленный из интерметаллической композиции SmCo_5 , в составе которой находилось 37% самария и 63% кобальта. Размеры частиц варьировались в диапазоне 3–5 мкм. В качестве носителя использовался пропиленгликоль. Эксперименты были выполнены на образцах кожи человека *in vitro*. Показано, что магнитная суспензия на основе магнитных микрочастиц SmCo_5 , нанесенная на поверхность кожи, накапливалась в кожных придатках (потовые и сальные железы, волосные фолликулы) на глубине до 1 мм.

Ключевые слова: магнитные микрочастицы, постоянное магнитное поле, кожа.

The Study of Possibility of Magnetic Microparticle Deposit in Skin at Superficial Application

E. A. Genina, A. N. Bashkatov, V. V. Tuchin

The depth of penetration and localization of magnetic microparticles in skin under action of magnetostatic field was studied experimentally. In the study magnetic powder made from intermetallic composition SmCo_5 consisting of 37% of samarium and 63% of cobalt was used. Sizes of the particles varied in the range 3–5 μm . As a carrier propylene glycol was used. The experiments were carried out with human skin



samples *in vitro*. It was shown that the magnetic suspension on the basis of magnetic microparticles SmCo_5 applied on the skin surface, accumulated in skin appendages (sweat and sebaceous glands, hair follicles) in the depth up to 1 mm.

Key words: magnetic microparticles, magnetostatic field, skin.

Введение

Широкие перспективы использования металлических частиц микро- и нанометрового размера в оптической диагностике и лазерной терапии обусловлены их многообразием и применимостью в различных направлениях. В качестве основных направлений можно отметить: маркирование клеток-мишеней [1, 2]; анализ биомолекул и детектирование их биоспецифических взаимодействий [3, 4]; доставка лекарственных препаратов [5, 6] и их маркирование [7]; УФ фильтрация [8, 9]; гипертермия [10]; фотодинамическая терапия [11] и др.

Магнитные частицы микро- и нанометрового размера также достаточно широко используются в современной медицине, особенно в онкологии. Они применяются в диагностике как контрастные



вещества для магнитно-резонансной томографии опухолей [12].

Помимо диагностики магнитные частицы служат в основном для транспорта лекарственных препаратов, введенных с помощью инъекции, внутри организма, а также в радионуклидной терапии. Магнитные микрочастицы, заполненные химиотерапевтическими или радиологическими веществами, вводятся внутриартериально, а затем под действием специального магнита останавливаются в потоке крови в области опухоли, вытягиваются из кровеносных сосудов и остаются во внутритканевом пространстве опухоли после удаления магнита. Таким образом, обеспечивается высокая концентрация лекарственного вещества или радиоизотопа в тканях опухоли без токсического поражения окружающей здоровой ткани [13, 14].

Магнитные компоненты могут быть также введены в заполненную лекарством полимерную матрицу для активизации процесса диффузии лекарства из подкожного депо. Под влиянием движения магнита, накладываемого с внешней стороны, частицы приходят в колебательное движение и встряхивают полимерную матрицу, увеличивая выход лекарственного препарата [15].

Кроме перечисленных областей магнитные наночастицы используются в нейрохирургии, тканевой инженерии, технологии биочипов, микрохирургии, гипертермии и др. [12, 16, 17].

Основное преимущество чрезкожного введения препаратов, в состав которых входят микро- и наночастицы, состоит в том, что подобная доставка осуществляется непосредственно к патологическим участкам ткани, что важно при фототермической или фотодинамической терапии приповерхностных патологий. Внедрение микро- и наночастиц в кожу сопряжено с определенными трудностями, которые связаны со сложным неоднородным строением кожи, наличием рогового слоя эпидермиса – *stratum corneum* – толщиной ~20 мкм, содержащем кератинизированные клетки, которые располагаются в виде чешуек в липидно-протеиновом матриксе и имеют относительно низкое содержание воды [18]. Проникновение микро- и наночастиц в кожу может происходить по естественным каналам: протокам сальных желёз волосяных фолликулов, диаметр которых составляет 10–70 мкм [19], потовых желёз диаметром 60–80 мкм [20] и гидрофильным порам, пронизывающим клетки эпидермиса, которые имеют диаметр меньше 10 нм [21]. В работе [20] показано, что наночастицы на основе железа, имеющие размеры, сравнимые с диаметром естественных

пор, преодолевают роговой слой и проникают в дерму кожи через живой эпидермис. Введение более крупных частиц в кожу осуществляется либо неинвазивно через придатки [22], либо инвазивно с помощью микропункции или инъекции [23–26]. Частицы, обладающие магнитными свойствами, имеют дополнительные возможности глубокой неинвазивной доставки в кожу с помощью внешнего магнитного поля.

В данной работе экспериментально исследовались глубина проникновения и локализация магнитных микрочастиц SmCo_5 в кожу под действием постоянного магнитного поля.

Материалы и методы исследования

Эксперименты были выполнены на образцах кожи человека *in vitro* в течение суток *post mortem*. В экспериментах использовались 9 образцов кожи площадью приблизительно $2 \times 2 \text{ см}^2$ и толщиной 5 мм. Предварительная подготовка образцов заключалась в обработке поверхности кожи слабым раствором КОН в течение 15 мин. Значение pH раствора составляло ~ 11. Данная процедура способствовала размягчению эпидермального слоя кожи.

В работе использовались магнитные микрочастицы, изготовленные из интерметаллической композиции SmCo_5 , в составе которой находилось 37% самария и 63% кобальта. Размеры частиц варьировались в диапазоне 3–5 мкм. Для облегчения проникновения частиц в кожу приготавливалась однородная магнитная суспензия. В качестве носителя использовался пропиленгликоль (ОАО «Реактив», Россия).

Внедрение микрочастиц в кожу осуществлялось с помощью постоянного магнитного поля. Для создания поля использовалось устройство, представленное на рис. 1. В состав устройства входили постоянные магниты 2, 3, изготовленные из SmCo_5 , которые закреплялись в горизонтальной плоскости один над другим на расстоянии 25 мм. Зазор фиксировался четырьмя винтами 6. Устройство располагалось в металлическом корпусе 1.

На поверхность образца кожи 5 наносилась магнитная суспензия 4, и образец помещался внутрь устройства на центральную часть нижнего магнита. Этой области соответствовало максимальное значение магнитной индукции (0.35 Тл) На расстоянии 5 мм от поверхности магнита, соответствующего поверхности образца кожи, значение магнитной индукции соответствовало 0.18 Тл. Время воздействия постоянного магнитного поля составляло 15, 30 и 60 мин. После воздействия магнитная суспензия тщательно удалялась.

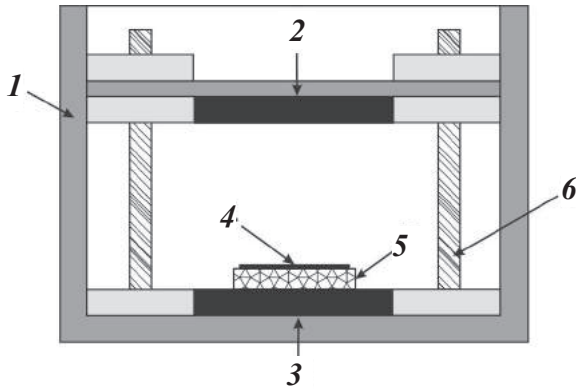


Рис. 1. Схема устройства для создания магнитного поля: 1 – металлический корпус, 2 – верхние магниты, 3 – нижние магниты, 4 – магнитная суспензия, 5 – образец кожи, 6 – фиксирующий винт

Для проведения микроскопических исследований приготавливались гистологические срезы исследуемых образцов. После фиксации

материала 10%-ным раствором формалина в течение 24 ч образцы замораживались. Срезы толщиной ~ 5 мкм получали с помощью микротомы МЗ-2 (ООО «Бестмед», Украина). Препараты помещались между предметным и покровным стеклами в иммерсионную жидкость для микроскопов.

Гистологическое описание препаратов производилось с помощью микроскопа МС 100 ХР (Micros, Австрия) в проходящем свете при увеличении $\times 400$. Для фотосъемки использовалась камера Canon PC 1107 (Canon Inc., Япония).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2–5 представлены увеличенные фотографии гистологических срезов кожи, обработанной магнитной суспензией, после воздействия постоянного магнитного поля.

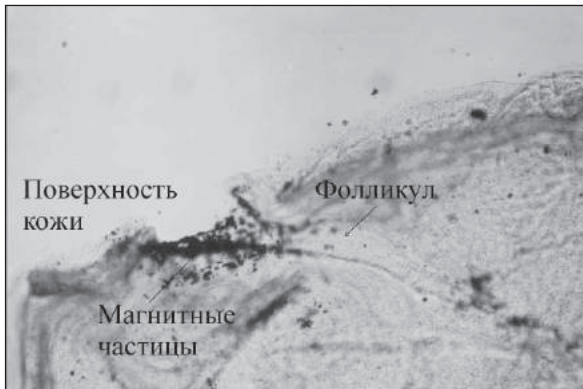


Рис. 2. Изображение поперечного сечения образца кожи с фрагментом фолликула после 15-минутного воздействия магнитного поля. Магнитные частицы находятся в устье волосяного канала. Препарат не окрашен. Увеличение $\times 100$



Рис. 4. Изображение поперечного сечения образца кожи с потовой железой после 30-минутного воздействия магнитного поля. Магнитные частицы находятся внутри железы. Препарат окрашен гематоксилином и эозином. Увеличение $\times 400$

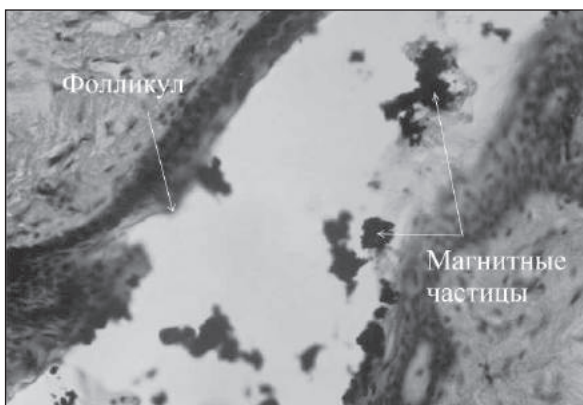


Рис. 3. Изображение поперечного сечения образца кожи с фрагментом фолликулярного канала после 30-минутного воздействия магнитного поля. Магнитные частицы находятся внутри канала. Препарат окрашен гематоксилином и эозином. Увеличение $\times 400$

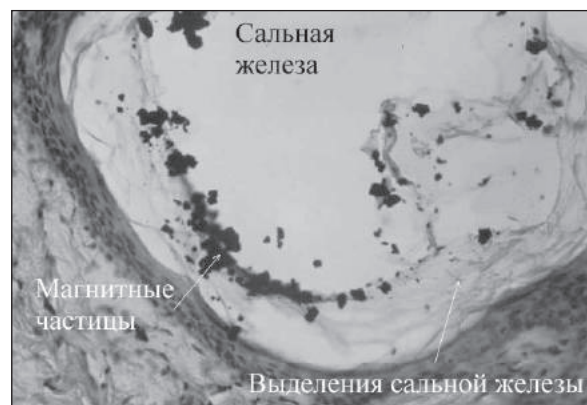


Рис. 5. Изображение продольного сечения образца кожи с фрагментом сальной железы после 60-минутного воздействия магнитного поля. Магнитные частицы находятся внутри железы. Препарат окрашен гематоксилином и эозином. Увеличение $\times 400$



В течение 15-минутного воздействия магнитного поля микрочастицы обнаруживались в основном на поверхности кожи и в устьях волосяных фолликулов и потовых желёз на глубине, не превышающей 100 мкм. Рис. 2 иллюстрирует локализацию частиц, наблюдаемую в данной серии экспериментов. На рисунке представлено продольное сечение образца кожи с фрагментом канала волосяного фолликула с предварительно удалённым волосом. Срез не окрашен, увеличение составляет $\times 100$. Магнитные микрочастицы в проходящем свете выглядят темными скоплениями на фоне изображения биоткани.

На рис. 3 изображено поперечное сечение образца кожи с фрагментом волосяного фолликула с увеличением $\times 400$. Время воздействия магнитного поля в данном случае составляло 30 мин. На рисунке хорошо видно скопление частиц в канале фолликула. Представленный срез соответствует глубине ~ 800 мкм.

На рис. 4 представлен продольный срез образца кожи в области потовой железы. Хорошо видно, что внутри железы также находятся частицы. Глубина локализации в данном случае составляла порядка 500 мкм. Средняя глубина локализации частиц в кожных придатках при 30-минутном воздействии магнитного поля составляла 730 ± 68 мкм.

При 60-минутном воздействии магнитного поля частицы заполняли все кожные придатки, включая сальные и потовые железы, и продвигались по фолликулам на глубину до 1 мм. На рис. 5 представлено поперечное сечение образца кожи в области выхода сальной железы в канал фолликула. На рисунке хорошо виден фрагмент железы, заполненной сальными выделениями, внутри которой находятся скопления частиц. Представленный срез соответствует глубине ~ 900 мкм. Средняя глубина локализации микрочастиц в каналах фолликулов составляла 940 ± 54 мкм.

В литературе представлены данные о проникновении немагнитных микро- и наночастиц в кожу. В работе [22] было показано, что глубина введения частиц диоксида титана средним диаметром 100 нм в роговой слой эпидермиса неинвазивно с помощью механического массажа составила порядка 3–15 мкм. При ультразвуковом воздействии золотые наноклетки, покрытые слоем диоксида кремния, размером 60 нм проникали в канал волосяного фолликула на глубину порядка 150 мкм [27]. Средняя глубина проникновения твердых микрочастиц при использовании безигольной инъекции составила от < 10 мкм до > 20 мкм [24]. Создание искусствен-

ных каналов с помощью микропорации способствует более глубокой доставке частиц в кожу. Так, при совместном использовании механической микропорации и ультразвукового воздействия глубина, на которую доставлялись наночастицы, достигала 300 мкм [25], а при использовании лазерной фракционной микроабляции в комбинации с ультразвуком – 400 мкм [26]. Таким образом, глубина проникновения магнитных микрочастиц значительно превышает глубины, которые удалось достичь как неинвазивными, так и инвазивными методами внедрения немагнитных частиц.

Заключение

В результате проведённых исследований получены глубины проникновения магнитных микрочастиц из SmCo_5 в суспензии на основе пропиленгликоля под действием постоянного магнитного поля в течение различных промежутков времени. Внедрение частиц в кожу происходило через кожные придатки – волосяные фолликулы, потовые и сальные железы. При данных параметрах магнитного поля оптимальное время, за которое магнитные частицы проникали в кожу по каналам волосяных фолликулов и заполняли сальные железы, находящиеся на глубине порядка 1 мм, составляло 60 мин. В течение 30 мин воздействия магнитного поля частицы заполняли каналы волосяных фолликулов и протоки потовых желёз, в ряде случаев частицы наблюдались внутри потовых желёз. Средняя глубина локализации микрочастиц в данном случае составляла 730 ± 68 мкм. При меньшем времени воздействия глубина проникновения частиц в кожные придатки оставалась незначительной.

Данный метод может быть использован для доставки лекарственных препаратов и красителей к патологическим тканям при лечении новообразований на поверхности и приповерхностном слое кожи, гипертермии фолликулов и сальных желез.

Авторы выражают благодарность доктору технических наук И. Д. Кособуцкому (кафедра технической химии и катализа СГУ) за предоставленный магнитный порошок и устройство.

Работа выполнена в рамках государственных контрактов 11.519.11.2035 и 14.1337.21.0728, при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-1177.2012.2, гранта РФФИ 12-02-92610-КО,



гранта № 0121158566 Министерства образования и науки на проведение научных исследований, гранта № 224014 7-й рамочной программы Европейской Комиссии – Консорциума по Биопhotонике (Photonics4Life) и программы FiDiPro TEKES (40111/11), Финляндия.

Список литературы

1. Pitsillides C. M., Joe E. K., Wei X., Anderson R. R., Lin C. P. Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles // *Biophysical J.* 2003. Vol. 84. P. 4023–4032.
2. El-Sayed I. H., Huang X., El-Sayed M. A. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer // *Nano Letters.* 2005. Vol. 5, № 5. P. 829–834.
3. Penn S. G., He L., Natan M. J. Nanoparticles for bioanalysis // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2003. Vol. 7. P. 609–615.
4. Liu J., Lu Y. Colorimetric biosensors based on DNAzyme-assembled gold nanoparticles // *J. Fluorescence.* 2004. Vol. 14, № 4. P. 343–354.
5. Lee Sh., McAuliffe D. J., Kollias N., Flotte Th. J., Doukas A. G. Photomechanical Delivery of 100-nm microspheres through the stratum corneum: implications for transdermal drug delivery // *Lasers Surg. Med.* 2002. Vol. 31. P. 207–210.
6. Mordon S., Sumian Ch., Devoisselle J. M. Site-specific methylene blue delivery to pilosebaceous structures using highly porous nylon microspheres: an experimental evaluation // *Lasers Surg. Med.* 2003. Vol. 33. P. 119–125.
7. Lauer A. C., Ramachandran C., Lieb L. M., Niemiec S., Weiner N. D. Targeted delivery to the pilosebaceous unit via liposomes // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1996. Vol. 18. P. 311–324.
8. Lademann J., Schanzer S., Jacobi U., Schaefer H., Pflucker F., Driller H., Beck J., Meinke M., Roggan A., Sterry W. Synergy effects between organic and inorganic UV filters in sunscreens // *J. Biomed. Opt.* 2005. Vol. 10, № 1. P. 014008.
9. Попов А. П., Приезжев А. В., Lademann J., Myllyla R. Влияние нанометровых частиц оксида титана на защитные свойства кожи в УФ диапазоне // *Оптический журн.* 2006. Т. 73, № 3. С. 67–71.
10. Terentyuk G. S., Maslyakova G. N., Suleymanova L. V., Khlebtsov N. G., Khlebtsov B. N., Akchurin G. G., Maksimova I. L., Tuchin V. V. Laser-induced tissue hyperthermia mediated by gold nanoparticles: toward cancer therapy // *J. Biomed. Opt.* 2009. Vol. 14, № 2. P. 021016.
11. Tuchina E. S., Tuchin V. V. TiO₂ nanoparticle enhanced photodynamic inhibition of pathogens // *Laser Phys. Lett.* 2010. Vol. 7. P. 607.
12. Scientific and clinical applications of magnetic carriers / eds. U. Hafeli et al. N. Y. : Plenum Press, 1997.
13. Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers. URL: <http://www.magneticmicrosphere.com> (дата обращения: 01.06.2012).
14. Widder K. Regional drug delivery using a novel magnetic carrier // *Proc. Intern. Symposium Magnetic Carriers – Biological and Clinical Applications.* Wuhan, China, 1999. P. 17.
15. Hafeli U. Magnetic Microspheres: An Overview of in vivo Medical Application // *Proc. Intern. Symposium Magnetic Carriers – Biological and Clinical Applications.* Wuhan, China, 1999. P. 1–2.
16. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials.* 2005. Vol. 26. P. 3995–4021.
17. Jordan A., Wust P., Fahling H., John W., Hinz A., Felix R. Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia // *Intern. J. Hyperthermia.* 1993. Vol. 9, № 1. P. 51–68.
18. Schaefer H., Redelmeier T. E. *Skin Barrier.* Basel : Karger, 1996.
19. Lauer A. C., Ramachandran C., Lieb L. M., Niemiec S., Weiner N. D. Targeted delivery to the pilosebaceous unit via liposomes // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1996. Vol. 18. P. 311–324.
20. Baroli B., Ennas M. G., Loffredo F., Isola M., Pinna R., Lopez-Quintela M. A. Penetration of metallic nanoparticles in human full-thickness skin // *J. Invest. Dermatol.* 2007. Vol. 127. P. 1701–1712.
21. Cevc G., Vierl U. Nanotechnology and the transdermal route A state of the art review and critical appraisal // *J. Controlled Release.* 2010. Vol. 141. P. 277–299.
22. Попов А. П., Приезжев А. В., Ладеман Ю., Мюллюля Р. Влияние многократного рассеяния света на наночастицах диоксида титана, имплантированных в приповерхностный слой кожи, на пропускание излучения в разных диапазонах длин волн // *Квантовая электроника.* 2007. Т. 37, № 1. С. 17–21.
23. Roxhed N., Samel B., Nordquist L., Griss P., Stemme G. Painless drug delivery through microneedle-based transdermal patches featuring active infusion // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 2008. Vol. 55. P. 1063–1071.
24. Kendall M., Rishworth S., Carter F., Mitchell T. Effects of relative humidity and ambient temperature on the ballistic delivery of micro-particles to excised porcine skin // *J. Invest. Dermatol.* 2004. Vol. 122. P. 739–746.
25. Kim C. S., Wilder-Smith P., Ahn Y.-C., Liaw L.-H., Chen Z., Kwon Y. J. Enhanced detection of early-stage oral cancer in vivo by optical coherence tomography using multimodal delivery of gold nanoparticles // *J. Biomed. Opt.* 2009. Vol. 14. P. 034008.
26. Генина Э. А., Долотов Л. Е., Терентюк Г. С., Башкатов А. Н., Маслякова Г. Н., Тучин В. В., Ярославский И. В., Альтишлер Г. Б. Фракционная лазерная микроабляция кожи для усиления ее проницаемости для наночастиц // *Квантовая электроника.* 2011. Т. 41, № 5. С. 396–401.
27. Терентюк Г. С., Генина Э. А., Башкатов А. Н., Рыжова М. В., Цыганова Н. А., Чумаков Д. С., Хлебцов Б. Н., Сазонов А. А., Долотов Л. Е., Тучин В. В., Хлебцов Н. Г., Иноземцева О. А. Использование фракционной лазерной микроабляции и ультразвука для улучшения доставки наночастиц золота в кожу in vivo // *Квантовая электроника.* 2012. Т. 42, № 6. С. 471–477.



УДК 616.379-008.64:57.08:577.29:615: 576.6; 576.33: 616-091.8572:616.716.8(571.5)

МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВО ВНУТРЕННИХ ОРГАНАХ И ПЕРЕВИТОЙ ОПУХОЛИ ПЕЧЕНИ ПРИ ВНУТРИВЕННОМ ВВЕДЕНИИ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ У КРЫС С САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ И ПЕРЕВИТОЙ ОПУХОЛЬЮ



А. Б. Бучарская, Г. С. Терентюк, Г. Н. Маслякова, О. В. Матвеева,
Н. А. Наволокин, Н. И. Дихт, Н. Г. Хлебцов¹, Б. Н. Хлебцов¹

Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского

E-mail: gmaslyakova@yandex.ru

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

E-mail: khlebtsov@ibppm.sgu.ru

В эксперименте изучали воздействие золотых наностержней на внутренние органы и перевитую опухоль печени при сочетанной патологии – моделированном аллоксановом диабете и перевитой опухоли печени при внутривенном введении. Проводилась оценка морфофункциональных изменений и биораспределения золота во внутренних органах и перевитой опухоли печени. В результате проведенного исследования было обнаружено, что однократное внутривенное введение золотых наностержней не вызывает значительных морфологических изменений во внутренних органах и перевитой опухоли у крыс с аллоксановым диабетом и при сочетанной патологии. Было отмечено значительное накопление золота в селезенке и печени у животных во всех экспериментальных группах.

Ключевые слова: золотые наностержни, аллоксановый диабет, перевитая опухоль печени.

Morphological Changes in the Internal Organs and Implanted Liver Tumor after Intravenous Injection of Gold Nanorods in Rats with Diabetes and Transplanted Tumor

А. В. Bucharskaya, G. S. Terentyuk, G. N. Maslyakova,
O. V. Matveeva, N. A. Navolokin, N. I. Diht,
N. G. Khlebtsov, B. N. Khlebtsov

The effects of gold nanorods on the internal organs and the transplanted liver tumor were studied in rats with simulated alloxan diabetes and transplanted liver tumors after intravenous administration. Assessed morphofunctional changes and biodistribution of gold in the internal organs and transplanted liver tumor. The study found that a single intravenous injection of gold nanorods does not cause significant morphological changes in the internal organs and transplanted tumors in rats with alloxan diabetes and transplanted tumor. There was a significant accumulation of gold in the spleen and liver of animals in all experimental groups.

Key words: gold nanorods, alloxan diabetes, transplanted liver tumor.

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), сахарный диабет находится на четвертом месте среди причин, приводящих к преждевременной смертности.

Хотя связь между диабетом и возникновением онкологических заболеваний была обнаружена

более 100 лет назад, только современные проспективные эпидемиологические исследования, проведенные в нескольких странах, доказали повышенный риск развития рака у больных сахарным диабетом, в основном у пациентов с диабетом 2-го типа [1].

Наиболее часто при сахарном диабете опухоли локализируются в печени, поджелудочной железе, реже – в прямой кишке, эндометрии, молочной железе, почках [2–4].

Данные популяционных исследований и клинических испытаний показывают, что у больных сахарным диабетом наблюдается более высокий уровень смертности и рецидивов после установления диагноза рака. Достижение контрольных уровней глюкозы приводит к улучшению клинических исходов, таким образом, дальнейшая успешная противоопухолевая терапия зависит от содержания уровня глюкозы.

Значительное количество экспериментальных работ, посвященных изучению сочетанной патологии – сахарного диабета и опухолевого процесса, проведенных в 50–60-х гг. прошлого века, выявили наличие взаимного модифицирующего воздействия опухоли и гипергликемии при сахарном диабете [5, 6].

Недостаточная эффективность применяемых методов терапии злокачественных опухолей обуславливает необходимость поиска новых путей решения этой проблемы. Одним из таких направлений, сформировавшихся главным образом в течение последних десяти лет, является применение нанотехнологий.

Уникальные особенности наночастиц открывают широкие перспективы в создании новых лекарственных средств на основе нанолекарств, которые могут использоваться в терапии различных заболеваний, в том числе онкологических.



Существует огромное количество видов наночастиц, но одними из самых перспективных для биомедицинских применений являются золотые наночастицы благодаря своим значимым свойствам: биосовместимости, высокой реактивности поверхности, устойчивости к окислению и плазмонному резонансу [7].

Сегодня уже известны некоторые важные аспекты воздействия золотых наночастиц на клетки [8], которые могут использоваться при лечении сахарного диабета и опухолей. Известно, что оба заболевания характеризуются увеличением образования свободных радикалов за счет гипергликемии и эндогенной раковой интоксикации, которые могут быть снижены за счет использования наночастиц [9]. Следовательно, использование золотых наночастиц может стать эффективным терапевтическим агентом для регулирования и контроля окислительного стресса, что может в дальнейшем значительно улучшить качество жизни пациентов с сахарным диабетом и онкологическими заболеваниями. Однако использование новых материалов в медицине требует углубленного изучения с целью выяснения возможных побочных эффектов, поэтому необходимо изучить влияние золотых наностержней на организм со злокачественной опухолью на фоне сахарного диабета.

Цель исследования – изучить морфофункциональные изменения и биораспределение золота во внутренних органах и перевитой опухоли печени при внутривенном введении золотых наностержней у крыс с сочетанной патологией – сахарным диабетом и перевитой опухолью.

Материалы и методы

Работа выполнена на 48 самцах белых беспородных крыс массой 180–200 г. Организация работы соответствовала международным этическим нормам, регламентирующим эксперименты на животных, отражённым в законе о благополучии животных Конвенции Европейского союза и Европейской конвенции защиты позвоночных животных для экспериментальных и других научных целей (Страсбург, 1986), в международных правилах Good Laboratory Practice for Nonclinical Laboratory Studies от 04.03.2002 г. и в приказе Министерства здравоохранения РФ № 267 от 19.06.2003 г. «Об утверждении правил лабораторной практики».

В первой серии эксперимента крысы были распределены на три основные группы по 12 особей в каждой и группу контроля (12 крыс, которым внутривенно однократно вводилось 2 мл 0.9%-ного раствора NaCl).

В первой группе моделировали аллоксановый диабет путем внутривенного введения аллоксана моногидрата («Sigma», США) в дозе 100 мг/кг. Дозировка была рассчитана на основании предварительно проведенного эксперимента. Учитывая общеизвестную фазную динамику гликемии у лабораторных грызунов после введения аллоксана, выраженность проявления экспериментального сахарного диабета оценивали не ранее чем через 72 ч с момента моделирования этого состояния [10]. Определение уровня глюкозы в крови проводили глюкометром Accu-Chek Performa Roche (Швейцария) на 5, 10, 15 сут с момента введения аллоксана. На 15-е сут 6 крыс были выведены из эксперимента путем декапитации.

Во второй группе имплантировали подкожно в области лопатки по 0.5 мл 25%-ной опухолевой взвеси в растворе Хэнкса штамма альвеолярного рака печени – РС1. Штаммы перевиваемых опухолей получены из банка опухолевых штаммов ГУ РОНЦ им. Н. Н. Блохина РАМН. На 30-е сут 6 крыс были выведены из эксперимента путем декапитации.

В третьей группе через 15 сут после введения аллоксана перевивалась опухоль. Моделирование сахарного диабета и трансплантация опухоли осуществлялась аналогичными способами, описанными выше. На 30-е сут 6 крыс были выведены из эксперимента путем декапитации.

Вторая серия эксперимента проводилась на 15-е сут в первой группе и 30-е сут во второй и третьей группах. Всем оставшимся в эксперименте крысам внутривенно вводилось по 2 мл раствора золотых наностержней. Через сутки все животные выводились из эксперимента методом декапитации.

Синтез ПЕГ-покрытых золотых наностержней

В работе использовали следующие реактивы: нитрат серебра AgNO_3 (>99.9%, Aldrich, 20.913-9), цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ, 96%, Fluka, USA, № 52370), золотохлористоводородная кислота (HAuCl_4 , >99%, Aldrich, USA), изоскорбиновая кислота (AsA, >99%, Fluka, USA), боргидрид натрия (Sigma-Aldrich, USA), соляная кислота (ОСЧ, Вектон, Россия), поташ (ОСЧ, Реахим, Россия), полиэтиленгликоль-тиол (PEG-SH, $M_w = 5000$, Nektar, USA), вода Milli Q.

На первом этапе синтеза последовательно смешивали 1 мл 0.1 М цетилтриметиламмоний-бромид, 25 мкл 10 мМ HAuCl_4 и 100 мкл 10 мМ раствора боргидрида натрия. После добавления HAuCl_4 смесь меняет цвет с бесцветного на жел-



тый, после добавления боргидрида натрия цвет немедленно изменяется на бледно-коричневый, что свидетельствует об образовании золотых наночастиц диаметром 1–3 нм. Зародышевый раствор оставляли без перемешивания, не закрывая крышку, на 30–120 мин. Далее к 100 мл 0.1 М раствора СТАВ добавляли последовательно 2 мл 4 мМ раствора нитрата серебра, 5 мл 10 мМ раствора HAuCl_4 , 1 мл 100 мМ раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл 1 М соляной кислоты, 1 мл золотых зародышей. Полученную суспензию выдерживали при 28 °С в течение 24 ч. В результате получали суспензию золотых СТАВ-покрытых наностержней с концентрацией золота около 80 мкг/мл и оптической плотностью 3.5–4 в 1 см кювете на длине волны плазмонного резонанса.

Полученную суспензию золотых наностержней центрифугировали 1 ч при 14000 об./мин. Осадок, содержащий наночастицы, растворяли в том же объеме воды. К 100 мл суспензии наночастиц добавляли 1 мл 0.2 М раствора поташа и 1 мл 1 мМ раствора PEG-SH. Суспензию выдерживали 12 ч при 28 °С и центрифугировали 1 ч при 14000 об./мин. Осадок растворяли в 100 мл воды. Процедуру центрифугирования-перерастворения повторяли 5 раз, после чего раствор концентрировали до концентрации золота 400 мкг/мл.

Геометрические параметры наностержней определяли по трансмиссионным электронно-микроскопическим (ТЭМ) изображениям, полученным на электронном микроскопе Libra-120 (Carl Zeiss, Germany) (рис. 1).

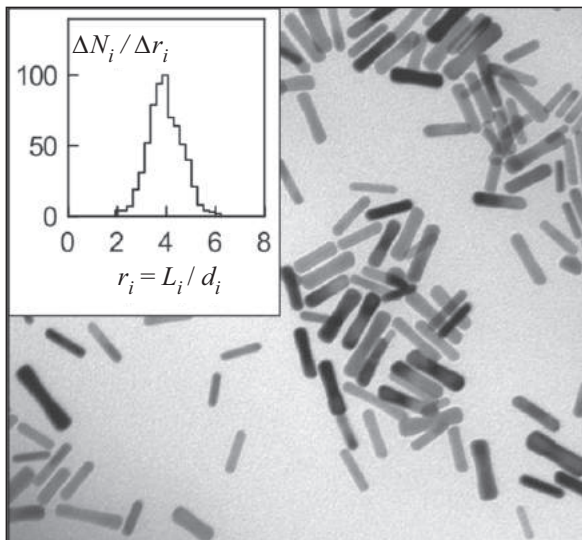


Рис.1. ТЭМ изображение золотых наностержней. На вставке показана гистограмма числового распределения частиц $\Delta N_i / \Delta r_i$ по осевым отношениям $r_i = L_i / d_i$ со средним значением $r = 4.03 \pm 0.7$ (y.e.)

Как видно, в среднем форма частиц соответствует цилиндрам с полусферическими концами, а вариации формы за счет более плоской формы концов и уменьшения диаметра в центре частицы для данного образца очень малы. Для ансамбля из примерно 500 частиц определялись длина L_i , диаметр d_i и осевое отношение $r_i = L_i / d_i$ каждой частицы. Средние значения длины и диаметра стержней равны $L = 41 \pm 8$ нм и $d = 10.2 \pm 2$ нм соответственно. На вставке приведена гистограмма числового распределения частиц $\Delta N_i / \Delta r_i$ по осевым отношениям r_i со средним значением $r = 4.03 \pm 0.7$.

На всех этапах выведения животных из эксперимента проводился забор тканей селезенки, печени, почек и опухоли для морфологического исследования и исследования биораспределения золота. Содержание золота в образцах биоткани (кусочки печени, селезенки, из центра и периферии опухоли массой 1 г) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрофотометре Dual Atomizer Zeeman AA iCE 3500 (Thermo Scientific Inc., USA). Для калибровки спектрометра использовали раствор HAuCl_4 в 0.1М HCl или раствор коллоидного золота с известной концентрацией золота. Во втором случае коллоидные частицы растворялись в царской водке ($3\text{HCl} : 1\text{HNO}_3$). Обе калибровочные процедуры давали сходные результаты.

Гистологические срезы изготавливались по стандартной методике и окрашивались гематоксилином и эозином и реактивом Шиффа для выявления углеводов (ШИК-реакция).

Статистический анализ полученных данных проведен с использованием пакета прикладных компьютерных программ SPSS – 13.0. Полученные данные были представлены в виде средней арифметической и её стандартной ошибки ($M \pm m$). О достоверности межгрупповых различий судили по параметрическому критерию Стьюдента (t -тест) для количественных показателей с нормальным распределением, по непараметрическому критерию Манна–Уитни для количественных показателей с распределением, отличным от нормального. Проверка статистических гипотез осуществлялась при критическом уровне значимости $p < 0.05$.

Результаты исследования

Первая серия эксперимента

В первой и третьей группах животных при введении аллоксана наблюдалось достоверное повышение уровня глюкозы в сыворотке крови:



через 5 дней – до 25.04 ± 2.64 ммоль/л, через 10 дней отмечалось небольшое снижение – до 12.34 ± 2.86 ммоль/л, через 15 дней уровень глюкозы

вновь поднимался до 18.39 ± 3.49 ммоль/л ($p < 0,05$), что значительно превышало контрольные значения (табл. 1).

Таблица 1

Уровень глюкозы в крови при аллоксановом диабете

Показатель	Контроль	Аллоксан внутривенно (100 мг/кг веса) ($M \pm m$)		
		Через 5 дней	Через 10 дней	Через 15 дней
Глюкоза, ммоль/л	3.78 ± 0.34	25.04 ± 2.64	12.43 ± 2.86	18.39 ± 3.49

У животных наблюдались клинические проявления сахарного диабета – полидипсия, полиурия, на 5-е сут шерсть животных становилась влажной, приобретала грязно-коричневый оттенок. Летальность на 5-е сут составила 8.3%.

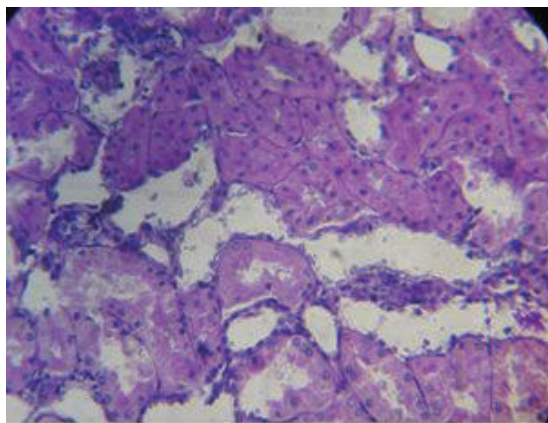
При анализе гистологических срезов крыс с моделированным сахарным диабетом на 15-е сут после введения аллоксана отмечались различной степени выраженности морфологические изменения по сравнению с контрольной группой животных.

В печени архитектура строения сохранялась, в гепатоцитах развивалась различной степени выраженности углеводная дистрофия, обнаруживалось полнокровие в центральных венах и синусоидах. При проведении ШИК-реакции отмечали значительное снижение накопления гликогена в печени по сравнению с контролем (отсутствие положительной ШИК-реакции). Это связано с уменьшением тканевых запасов гликогена в печени при развитии сахарного диа-

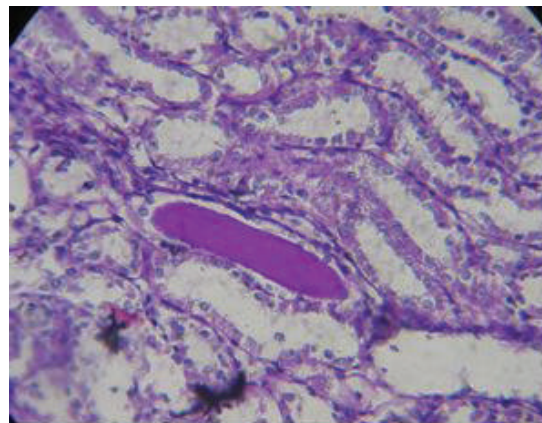
бета и повреждении вырабатывающих инсулин β -клеток островков поджелудочной железы.

В селезенке белая пульпа была представлена лимфатическими фолликулами без светлых центров, в красной пульпе располагались гранулы пигмента, отмечалось незначительное преобладание красной пульпы над белой.

Характерные структурно-функциональные изменения почек при диабете связаны с глюкозурией. В почках развивается углеводная дистрофия эпителия канальцев, отмечается некроз отдельных клеток. Наблюдается уменьшение просвета канальцев, увеличение размеров эпителиоцитов и кистозная трансформация канальцев. Выявляется гликогенная инфильтрация эпителия канальцев, главным образом в апикальной части цитоплазмы и базальной мембраны. В просвете канальцев отмечается ШИК-положительное содержимое, что отражает процесс усиленного синтеза гликогена в канальцевом эпителии при резорбции богатого глюкозой ультрафильтрата плазмы (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Почка крысы с сахарным диабетом на 15-й день после введения аллоксана. Выраженная ШИК-положительная реакция в эпителии канальцев (а) и ШИК-положительное содержимое в просвете канальца (б). Окраска – ШИК-реакция. Увеличение $\times 400$

В клубочках отмечали неравномерно выраженное полнокровие, в некоторых случаях – утолщение капсулы Боумена–Шумлянского; в мелких артериолах – плазматическое пропи-

тывание (рис. 3), в лоханке отмечается атрофия уротелия.

В поджелудочной железе отмечали полнокровие, очаговый периваскулярный склероз,



панкреатические ацинусы тесно прилегают друг к другу. У животных с аллоксановым диабетом количество и размеры панкреати-

ческих островков уменьшено, при этом многие островки имеют признаки дегенерации (рис. 4).

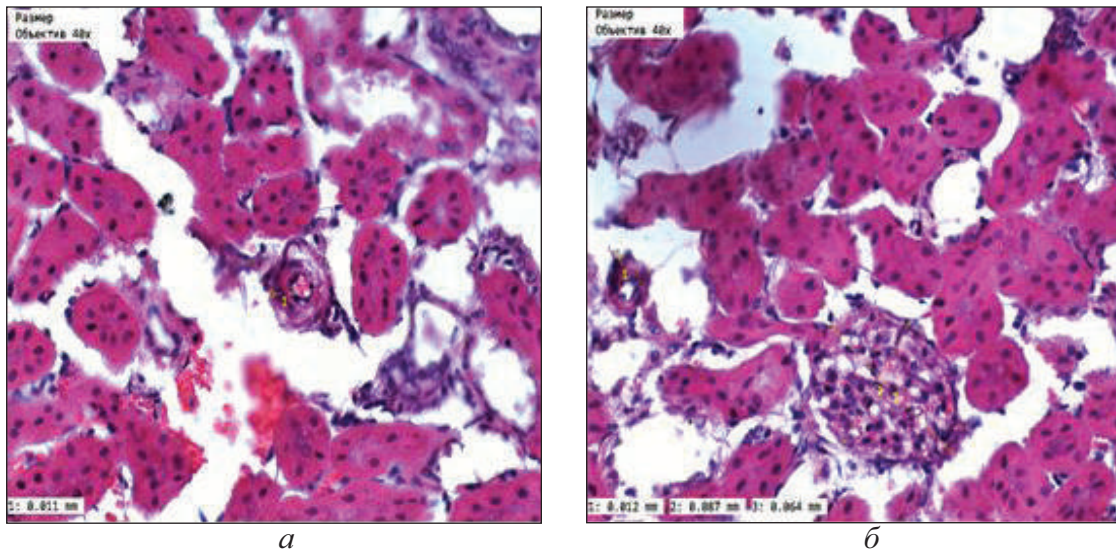


Рис. 3. Почка крысы с сахарным диабетом на 15-й день после введения аллоксана. Утолщение капсулы Боумена–Шумлянського (а), выраженное полнокровие в клубочках (б). Окраска – гематоксилин-эозином. Увеличение $\times 400$

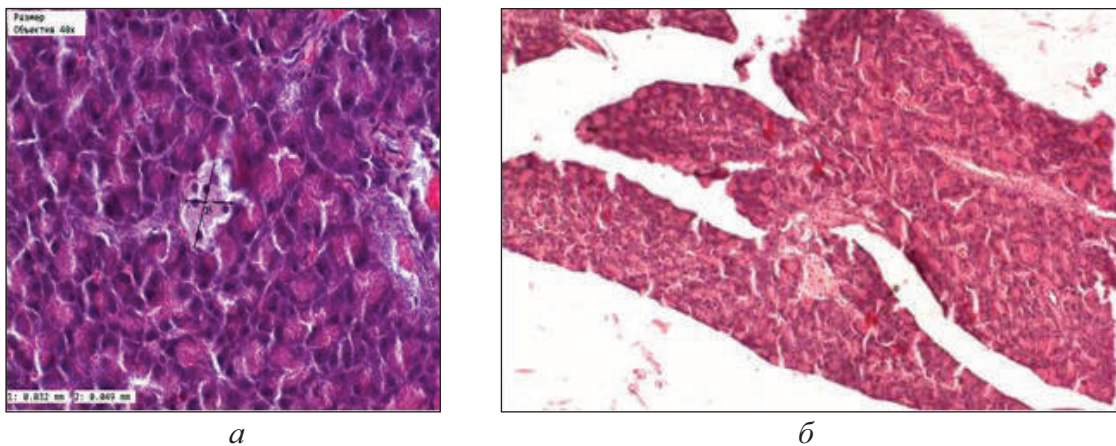


Рис. 4. Поджелудочная железа крысы с сахарным диабетом на 15-й день после введения аллоксана. Дегенерация панкреатических островков (а), полнокровие (б). Окраска – гематоксилин-эозином. Увеличение (а) – $\times 400$, (б) – $\times 200$

Во второй группе животных через месяц после трансплантации опухоли морфологические исследования внутренних органов показали отсутствие значительных структурных изменений. Поджелудочная железа сохранила нормальное гистологическое строение как ацинусов, так и островков Лангерганса. В паренхиматозных органах (печень, почки, миокард) были выражены признаки нарушения кровенаполнения, дистрофия клеток, в строме отмечался отёк. Данные морфологические изменения можно объяснить наличием интоксикационного воздействия на организм животных развивающейся опухоли.

Исследования в третьей группе животных с аллоксановым диабетом и трансплантированной опухолью печени показали, что трансплантация опухоли изменяет течение экспериментального сахарного диабета: через 10 дней после перевивки опухоли происходит нормализация уровня глюкозы в крови – до 5.7 ± 0.7 ммоль/л.

При морфологическом исследовании печени, поджелудочной железы и почек у животных с сахарным диабетом и трансплантированной опухолью отмечаются изменения, характерные для сахарного диабета. В печени отмечается более выраженная зернистая дистрофия гепатоцитов, вплоть до некроза отдельных клеток.



При проведении ШИК-реакции в печени животных с сахарным диабетом и трансплантированной опухолью отмечается выраженная ШИК-положительная реакция в виде гомоген-

ной зернистости в цитоплазме гепатоцитов, что свидетельствует об увеличенном накоплении гликогена в печени животных данной группы по сравнению с группой с сахарным диабетом (рис. 5).

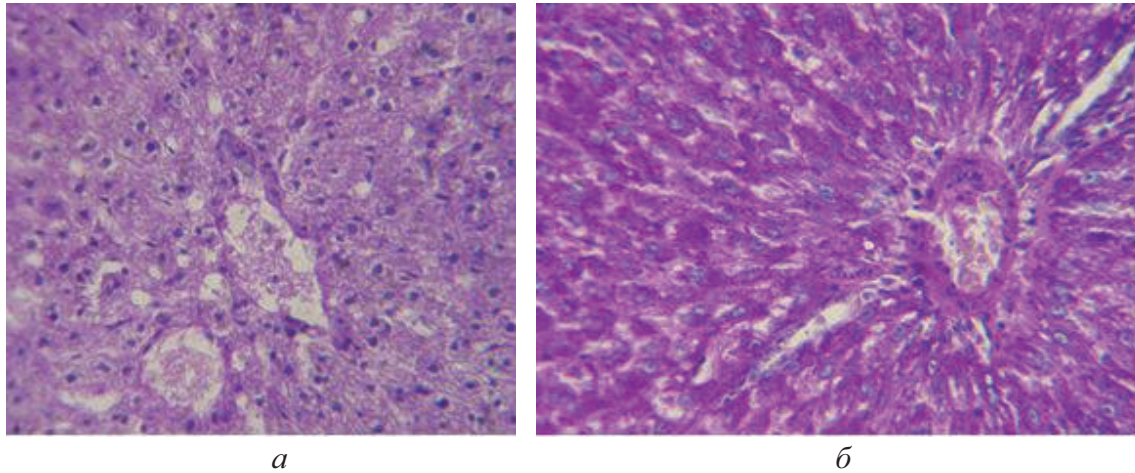


Рис. 5. Печень крысы с сахарным диабетом: *а* – отсутствие ШИК-реакции; печень крысы с сахарным диабетом и трансплантированной опухолью: *б* – окраска – ШИК-реакция. Увеличение $\times 400$

У животных данной группы было отмечено снижение темпов роста опухоли, через месяц после перевивки масса опухоли у животных с сахарным диабетом составила 17.6 ± 2.3 г, а в группе сравнения – 26.9 ± 3.1 г. При морфологическом исследовании опухоли животных данной

группы было отмечено увеличение площади некрозов (20% по сравнению с 12.5% в группе сравнения) и снижение митотической активности опухоли (12 на 1000 клеток по сравнению с 23 на 1000 клеток во второй опытной группе) (рис. 6).

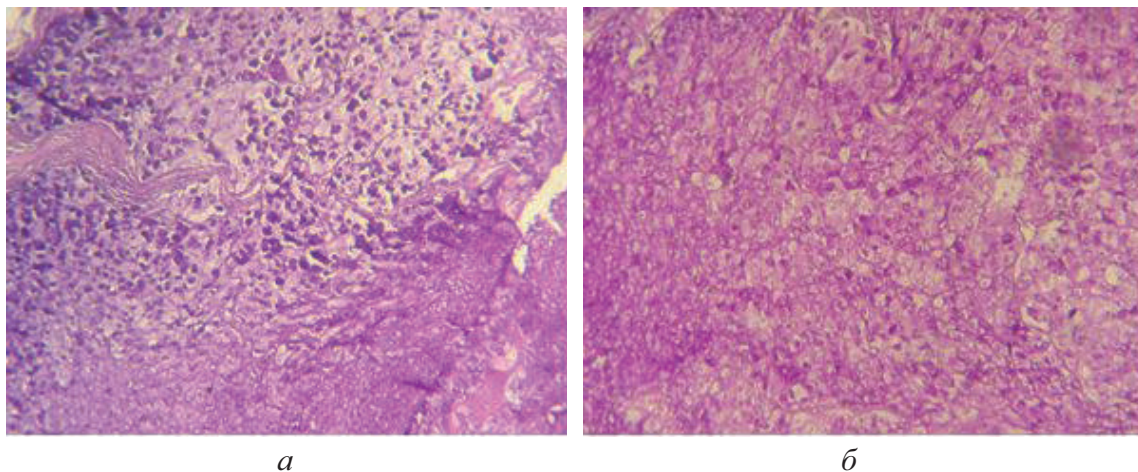


Рис. 6. Опухоль печени крысы из группы сравнения (*а*). Опухоль печени крысы с сахарным диабетом – увеличение площади некрозов (*б*). Окраска – ШИК-реакция. Увеличение $\times 200$

Вторая серия эксперимента

Через сутки после внутривенного введения золотых наностержней значительных морфологических изменений во внутренних органах и перевитой опухоли печени у крыс во всех экспериментальных группах не было обнаружено. При

количественном определении содержания золота во внутренних органах и перевитых опухолях в экспериментальных группах крыс на атомно-адсорбционном спектрофотометре были получены следующие результаты: наибольшее содержание золота было обнаружено в селезенке во всех опыт-



ных группах, накопление золота в печени было на порядок меньшим, наименьшее содержание

золота было обнаружено в опухолях животных первой и второй опытных групп (табл. 2).

Таблица 2

Содержание золота во внутренних органах и опухоли лабораторных животных после введения золотых наностержней, мкг/г сырого образца биоткани

Наименование биоткани	Сахарный диабет и опухоль	Перевитая опухоль	Сахарный диабет	Контроль
Селезенка	74.74±0.28	83.45±5.8	72.23±3.67	69.45±4.24
Опухоль центр	0.495±0.045	0.36±0.14	–	–
Опухоль периферия	0.315±0.135	0.405±0.112	–	–
Печень	3.84±1.39	6.36±0.31	5.84±0.94	4.32±0.65

Полученные результаты демонстрируют большее накопление золотых наночастиц в селезенке и печени крыс с перевитыми опухолями по сравнению с другими экспериментальными группами. Достоверных различий в накоплении золота в ткани опухоли печени в группе крыс с перевитой опухолью и в группе крыс с сахарным диабетом и перевитой опухолью не было выявлено.

Заключение

В поджелудочной железе при введении аллоксана развивается атрофия эндокринных островков, связанная с селективной деструкцией β-клеток. При введении аллоксана и развитии сахарного диабета происходит изменение сосудистой стенки в виде плазматического пропитывания, связанного с гипергликемией, как первый этап изменения сосудов, приводящего в дальнейшем к развитию диабетической микроангиопатии.

Наиболее выраженные морфологические изменения развиваются в почках у крыс с сахарным диабетом и характеризуются углеводной дистрофией эпителия канальцев, полнокровием клубочков и развитием плазматического пропитывания в стенках мелких артериол.

Трансплантация опухоли печени изменяет течение экспериментального сахарного диабета – в данной группе животных отмечается нормализация уровня глюкозы в крови, отмечается снижение темпов роста опухоли, увеличение площади некрозов и снижение митотической активности опухоли.

Внутривенное введение золотых наностержней через сутки приводит к значительному накоплению золота в селезенке и печени и не вызывает значительных морфологических изменений во внутренних органах и перевитой опухоли у крыс

в экспериментальных группах, что, вероятно, обусловлено коротким периодом наблюдения после введения наночастиц.

Список литературы

1. *Wideroff L., Gridley G., Chow W.-H., Linet M.* Cancer incidence in a population-based cohort of patients hospitalized with diabetes mellitus in Denmark // *J. Natl. Cancer Inst.* 1997. Vol. 89. P. 1360–1365.
2. *Lagiou P., Kuper H., Stuver S. O., Tzonou A., Trichopoulos D., Adami H.-O.* Role of diabetes mellitus in the etiology of hepatocellular carcinoma // *J. Natl. Cancer Inst.* 2000. Vol. 92. P. 1096–1099.
3. *Michels K. B., Solomon C. G., Hu F. B.* Type 2 diabetes and subsequent incidence of breast cancer in the Nurses' Health Study // *Diabetes Care.* 2003. Vol. 26. P. 1752–1758.
4. *Weiderpass E., Ye W., Vainio H., Kaaks R., Adami H.-O.* Reduced risk of prostate cancer among patients with diabetes mellitus // *Intern. J. Cancer.* 2002. Vol. 102. P. 258–261.
5. *Goranson E. S., Botham F., Willms M.* Inhibition of Growth of Transplanted Hepatomas in Alloxanized Wistar Rats // *Cancer Res.* 1954. Vol. 14. P. 730–733.
6. *Garvie W. H. H.* The influence of alloxan diabetes on experimental cancer // *Br. J. Surg.* 1968. Vol. 22. P. 128–132.
7. *Guo R., Song Y., Wang G., Murray R. W.* Does core size matter in the kinetics of ligand exchanges of monolayer-protected Au clusters? // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 2752–2757.
8. *Connor E. E., Mwamuka J., Gole A., Murphy C. J., Wyatt M. D.* Gold nanoparticles are taken up by human cells but do not cause acute cytotoxicity // *Small.* 2005. Vol. 1. P. 325–327.
9. *BarathManiKanth S., Kalishwaralal K., Sriram M., Ram Kumar Pandian S.* Antioxidant effect of gold nanoparticles restrains hyperglycemic conditions in diabetic mice // *J. Nanobiotechnology.* 2010. 8:16. doi:10.1186/1477-3155-8-16.
10. *Lenzen S.* The mechanisms of alloxan and streptozotocin diabetes // *Diabetologia.* 2008. Vol. 51. P. 216–226.



УДК 57.08:577.29:615: 576.6; 576.33: 616-091.8572:616.716.8(571.5)

ДИНАМИКА МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ У ЛАБОРАТОРНЫХ ЖИВОТНЫХ С ПЕРЕВИТЫМ РАКОМ ПОЧКИ ПРИ ВНУТРИВЕННОМ ВВЕДЕНИИ ЗОЛОТЫХ НАНООБОЛОЧЕК

Н. А. Наволокин, Г. Н. Маслякова, А. Б. Бучарская, Л. В. Сулейманова, С. М. Кун, Г. С. Терентюк, Н. Г. Хлебцов*, Б. Н. Хлебцов¹

Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского
E-mail: navolokin1@rambler.ru

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов



В эксперименте изучали влияние золотых наноболочек при внутривенном введении на белых беспородных самцов-крыс с перевитой опухолью рака почки. Оценивали в динамике морфологические изменения во внутренних органах и биохимические показатели крови. Проведенные исследования показали, что наиболее выраженные изменения развиваются в течение 45 мин – 2 ч после внутривенного введения золотых наноболочек и носят обратимый характер.

Ключевые слова: наночастицы, золотые наноболочки, токсичность, морфология, биохимия, перевитая опухоль, рак почки.

Dynamics of Morphological and Biochemical Changes in Laboratory Animals with Transplanted Kidney Cancer after Intravenous Injection of Gold Nanoshells

N. A. Navolokin, G. N. Maslyakova, A. B. Bucharskaya, L. V. Suleymanova, X. M. Kong, G. S. Terentyuk, N. G. Khlebtsov, B. N. Khlebtsov

The effect of intravenously injected nanoshells on white outbred male rats with transplanted tumor of kidney cancer was studied. The blood biochemical parameters and morphological changes in the rat internal organs were examined during 24 h after nanoparticle injection. The most pronounced changes were observed 45 min – 2 h after nanoparticle injection and were reversible.

Key words: nanoparticles, gold nanoshells, toxicity, morphology, biochemistry, transplanted cancer, kidney cancer.

Введение

Злокачественные опухоли разных локализаций являются одной из основных причин смерти во всем мире. Недостаточная эффективность применяемых методов терапии злокачественных опухолей обуславливает необходимость поиска новых путей решения этой проблемы. Особый интерес представляют подходы, способные обеспечить селективное повреждение опухолевой ткани, так как отсутствие необходимой избирательности основных принятых в современной онкологии лечебных методов ограничивает их применение. Одним из таких подходов, сформировавшихся главным образом в течение последних 10 лет, является применение нанотехнологий.

Понятие «нанотехнология» было введено Норио Танигучи (Norio Taniguchi) в 1974 г. Он предложил так называть технологии и механизмы размером менее одного микрона. Наночастицы являются подклассом наноматериалов и в настоящее время единогласно определяются как одиночные частицы с диаметром < 100 нм [1].

Как минимум 12 нанопрепаратов одобрены для применения в медицине и значительно большее количество находится на стадии разработки. Сегодня можно смело сказать, что XXI век – это век нанотехнологий.

Существует огромное количество видов наночастиц, но одними из самых перспективных для медицины, по нашему мнению, являются наночастицы золота.

Из-за своей химической инертности золото используется последние 50 лет в медицине очень широко: от зубных имплантатов до радиоактивного золота, применяемого для лечения рака. Однако золото наноразмера проявляет очень высокую химическую реактивность [2].

Сегодня уже известны некоторые важные механизмы влияния золотых наночастиц на клетки [3], и предполагается, что применение наноматериалов приведет к революционным достижениям в медицине благодаря способности наночастиц взаимодействовать с биологическими тканями на молекулярном и клеточном уровнях [4].

Безопасность наночастиц – одна из основных проблем в нанотехнологии. В Европе по данной проблеме опубликованы отчет SCENIHR (The Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks) – Научного комитета по новым рискам для здоровья и официальное Руководство по рискам нанотехнологий (Nanotechnology Risk Governance), изданное в июне 2006 г. Международным советом руководства рисками (International Risk Governance Council). В обоих отчетах отмечается неполное изложение данных относительно потенциальных рисков, связанных



с наномедициной и нанотехнологией, для человеческого здоровья и окружающей среды. Отсутствует полноценная оценка результатов растущего использования наноматериалов в производстве и их выброса в окружающую среду [5].

Несмотря на широкое распространение наноматериалов, механизмы их токсичности и потенциального риска для здоровья остаются неясными [6]. Исследования загрязнения воздуха наночастицами показали, что частицы могут оказывать токсичное воздействие на клетки на наноуровне [7]. Последние исследования *in vitro* и *in vivo* подтвердили, что ингаляция и черезкожная абсорбция некоторых наночастиц могут негативно влиять на здоровье [2, 8]. Таким образом, использование медицинских продуктов, содержащих наноматериалы, может привести к возникновению риска для здоровья [3].

Цель исследования – изучить динамику морфологических изменений во внутренних органах и опухоли, а также динамику биохимических изменений крови.

Материалы и методы

В работе использовались золотые нанооболочки, синтезированные в лаборатории нанобиотехнологии ИБФРМ РАН: золотые нанооболочки диаметром 160 нм, состоящие из ядра диоксида кремния диаметром 120 нм и золотой оболочки толщиной 20 нм с числовой концентрацией 2×10^9 шт./мл, или 47 мкг/мл. Средний размер золотых нанооболочек определяли по электронно-микроскопическим изображениям на микроскопе «Libra-120».

Золотые нанооболочки получали по двухшаговому протоколу, в котором сначала синтезируются ядра диоксида кремния необходимых размеров и концентрации. Затем на их поверхности формируется золотая оболочка необходимой толщиной путем восстановления HAuCl_4 формальдегидом на золотых зародышах размером 2–4 нм, предварительно адсорбированных на поверхности аминированных силикатных ядер.

Для увеличения биодоступности и биосовместимости наночастицы были конъюгированы с ПЭГ PEG-SH («Nektar»). К 50 мл суспензии золотых нанооболочек добавляли 45 мкл 0.2 мМ поташа и 500 мкл 5 мМ метилполэтиленгликольтиола. В результате ковалентного связывания тиоловых групп с поверхностью золотой оболочки образуются конъюгаты. Время реакции составляет примерно 10 ч. Полученные конъюгаты отмывали от избытка продуктов реакции двукратным центрифугированием и ресуспендированием в 0.9 %-ном растворе NaCl.

В эксперименте использовали белых беспородных крыс-самцов ($n = 60$) массой 180–200 г (10 групп по 6 особей в каждой группе). Штамм перевиваемой опухоли рака почки РА-1 был получен из банка опухолевых штаммов Российского онкологического научного центра им. Н. Н. Блохина РАМН. Применялись патоморфологические и биохимические методы исследования.

Работа с лабораторными животными осуществлялась согласно протоколу исследований и в соответствии с распоряжением Женевской конвенции 1985 г. о «Международных принципах биомедицинских исследований с использованием животных» и Хельсинкской декларации 2000 г. о гуманном отношении к животным, Президиума АН СССР № 120002496 от 02.04.80 г. «Правила проведения научных исследований с использованием экспериментальных животных».

Статистический анализ полученных данных проведен с использованием пакета прикладных компьютерных программ SPSS 13.0. Полученные данные были представлены в виде средней арифметической и её стандартной ошибки. О достоверности межгрупповых различий судили с помощью непараметрических критериев Манна–Уитни и Колмогорова–Смирнова. Анализ динамики биохимических показателей крови проводился с помощью парного критерия Уилкоксона, предназначенного для суждения о значимости различий в связанных выборках. Проверка статистических гипотез осуществлялась при критическом уровне значимости $p < 0.05$.

Дизайн эксперимента

1 мл золотых нанооболочек вводился крысам-самцам с перевитыми опухолями однократно внутривенно. Все животные выводились из эксперимента методом декапитации через определенные промежутки времени (30 мин, 45 мин, 1 ч, 1,5 ч, 4 ч, 8 ч, 16 ч, 24 ч). После декапитации забирались образцы внутренних органов и опухоли для морфологического исследования. Одновременно забиралась кровь для биохимического исследования. Была введена группа сравнения с перевитым раком почки и контрольная группа – без опухоли. В обеих группах животным однократно внутривенно вводился 1 мл физиологического раствора, через сутки животные выводились из эксперимента, забирались образцы органов и кровь для дальнейшего анализа. Полученные в динамике результаты опытной группы сравнивали с уровнем аналогичных параметров у животных контрольной группы и группы сравнения с перевитыми опухолями.



Результаты и их обсуждение

При изучении морфогенеза патологических процессов в почках выявлено (рис. 1), что с течением времени прогрессирует дистрофия эпителия канальцев мозгового вещества, достигая максимального развития через 8 ч, однако через 24 ч степень ее становится умеренной. Дистрофия извитых канальцев была умеренной во всех временных точках. Отмечен интересный феномен чередования во времени процессов малокровия

и полнокровия в капиллярных петлях клубочков и крупных сосудах. Полагаем, что это является подтверждением влияния наночастиц на тонус как сосудов микроциркуляторного русла, так и крупных сосудов. Со временем изменялась морфология клубочков: через 4 ч отмечалась их фрагментация на 2–3 сегмента, которая сохранялась вплоть до 24 ч. Возможно, коллапс отдельных капиллярных петель также является отражением вазопатического действия крупных наночастиц.

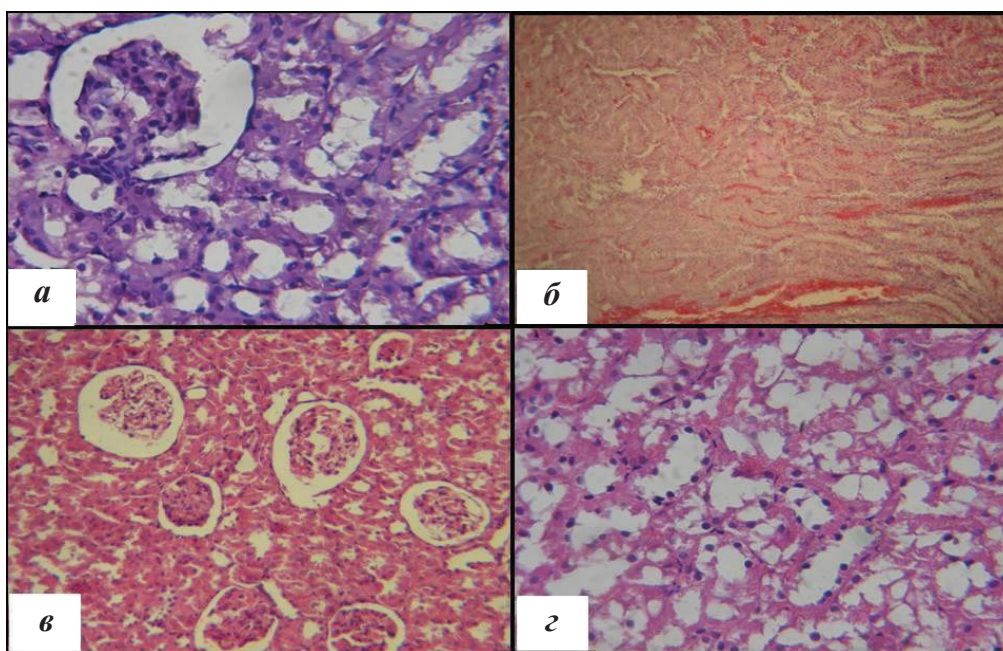


Рис. 1. Динамика морфологических изменений в почках при внутривенном введении золотых наночастиц через 30 мин (а), 1,5 ч (б), 4 ч (в), 8 ч (г)

Функциональное состояние почек отражает концентрация креатинина и мочевины (таблица) в плазме крови. Наиболее показательным при этом являлось снижение концентрации креатинина в опытной группе, что характеризует фильтрационную способность почек.

Помимо этого, снижение концентрации креатинина может быть связано со снижением его синтеза, осуществляемого в печени. Колебания содержания мочевины в плазме крови во времени не имели достоверных отличий от контрольного уровня.

Анализ морфологических изменений в печени показал (рис. 2), что кровенаполнение в сосудах так же, как и в почках, отличалось крайней нестабильностью и колебалось от малокровия до умеренного полнокровия. Было обнаружено прогрессирование дистрофии гепатоцитов во времени (в течение первых 4 ч дистрофия носила

умеренный характер, а начиная с 8 ч достигала выраженной степени).

Кроме гистологического исследования функция печени оценивалась с помощью определения динамики фермента аланинаминотрансферазы в крови (см. таблицу).

Индикаторным ферментом состояния печени служит аланинаминотрансфераза (АлАТ). Наблюдается некоторое увеличение активности АлАТ по сравнению с контрольной группой и группой с привитой опухолью. При этом активность АлАТ колеблется незначительно и находится практически на постоянном уровне в течение 1,5 ч от момента введения наночастиц. Стойкое накопление наночастиц в органе ведет к усилению деструкции гепатоцитов (и целостности их мембран), и, как следствие, увеличивается активность и концентрация АлАТ в кровяном русле, что снижает детоксикационную способность клеток



Динамика концентрации биохимических показателей в плазме крови крыс после внутривенного введения золотых наночастиц

Биохимический показатель	Контроль	Контроль с опухолью	Время выведения лабораторных животных из эксперимента для определения динамики концентрации биохимических показателей в плазме крови крыс после внутривенного введения золотых наночастиц					
			45 мин	1 ч	1.5 ч	2 ч	4 ч	24 ч
АСТ, МЕ	230±12.5	276±15.4	697.5±34.5	490±38.1	660±54.8	630±48.7	666.67±46.1	477.5±35.6
АЛТ, МЕ	55±6.2	52.5±4.7	157.5±14.7	140±13.7	155±14.9	362.5±27.3	113.75±10.2	110±18.3
Прямой билирубин, мг/дл	0.17±0.02	0.19±0.02	0.21±0.02	0.38±0.04	0.27±0.03	0.28±0.03	0.33±0.04	0.35±0.04
Общий билирубин, мг/дл	0.84±0.09	0.87±0.09	1.06±0.13	0.82±0.09	1.01±0.1	1±0.1	0.84±0.08	1.01±0.2
Мочевина, ммоль/л	3.49±0.5	11.98±2.1	11.02±1.8	8.02±0.89	13.7±1.5	8.35±0.8	14.92±1.7	9.02±0.89
Креатинин, мкмоль/л	32±3.1	35±3.1	32.5±2.9	27.5±2.5	60±5.9	12.5±1.5	23.75±2.9	32.5±3.07

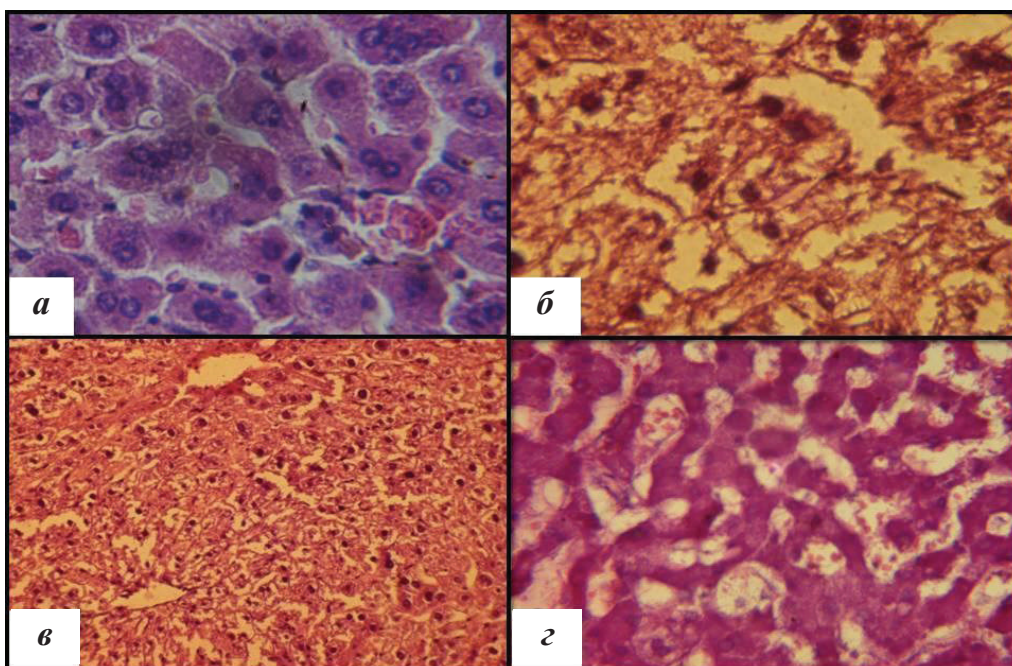


Рис.2. Динамика морфологических изменений в печени при внутривенном введении золотых наночастиц через 30 мин (а), 1.5 ч (б), 4 ч (в), 8 ч (г)

печени. Активность АЛТ достигает нормальных величин спустя 4 ч.

Определялись также общий билирубин и прямой билирубин (см. таблицу). Привитая экспериментальным животным опухоль вызывает увеличение концентрации общего билирубина в сыворотке крови. Введение наночастиц коллоидного золота приводит к значительному сдвигу содержания билирубина в крови. Нарастание концентрации общего билирубина происходит за счет увеличения в крови непрямого билирубина.

Увеличение концентрации общего (и непрямого) билирубина и снижение концентрации прямого билирубина происходит после 45-минутного персистирования наночастиц, вероятно, вследствие частичной утраты конъюгирующей способности гепатоцитов (наночастицы накапливаются (адсорбируются) на поверхности гепатоцитов, экранируя клеточные мембраны, что затрудняет проникновение и связывание билирубина), и билирубин в свободной форме поступает в кровь. Через 1 ч наночастицы вызывают нарушение



целостности мембран гепатоцитов, что ведет к нарушению экскреции прямого билирубина в желчь, и он попадает в кровь. Нормализация процессов желчного обмена происходит спустя 4–24 ч.

При изучении гистологических препаратов **сердца** обнаружили, что через 30 мин в сердце в большинстве случаев развивается выраженный отек стромы, и неравномерное кровенаполнение с сочетанием малокровия и умеренного полнокровия крупных сосудов. Через 45 мин выраженный отек стромы был выявлен во всех препаратах, и практически везде отмечалась нормализация кровенаполнения. Через 1–1.5 ч полнокровие было умеренным или выраженным в сочетании с умеренным либо выраженным отеком стромы. Через 4 ч отмечалось малокровие большинства сосудов и развитие умеренной зернистой дистрофии в кардиомиоцитах. Через 8 ч кровенаполнение было

неравномерным, дистрофия кардиомиоцитов достигала выраженной степени. Через 24 ч отмечались как некротические, так и некробиотические изменения кардиомиоцитов.

Оценка функционального состояния миокарда проводилась путем определения динамики уровня аспаратаминотрансферазы (АсАТ) в плазме крови. Внутривенное введение крысам наночастиц коллоидного золота вызывало значительное увеличение активности АсАТ (см. таблицу). Необходимо отметить, что наибольший всплеск активности АсАТ наблюдается после 45-минутного персистирования наночастиц в кровотоке.

При изучении морфогенеза изменений **в селезенке** (рис. 3) нами выявлено постепенное прогрессирование полнокровия в красной пульпе. Количество визуализирующихся наночастиц было примерно одинаковым во всех временных точках.

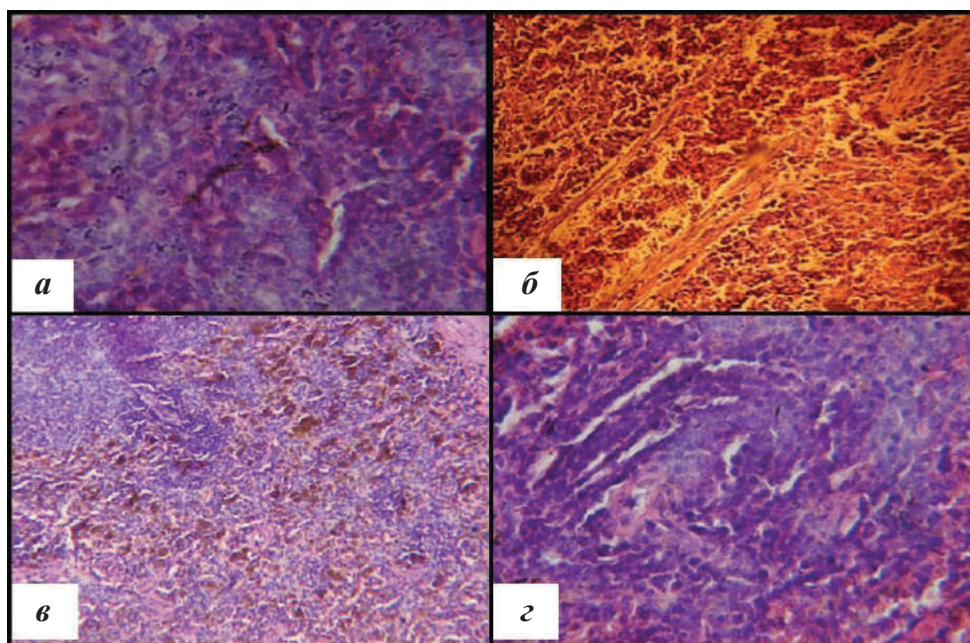


Рис. 3. Динамика морфологических изменений в селезенке при внутривенном введении золотых наноболочек через 30 мин (а), 1,5 ч (б), 4 ч (в), 8 ч (г)

В **легких** изменения касались в основном кровенаполнения крупных и мелких сосудов, которое, как и в других органах колебалось во времени. Следует отметить, что после 2-часового воздействия наночастиц в ткани легких наблюдались единичные диапедезные кровоизлияния.

Выводы

При однократном внутривенном введении золотых наноболочек наиболее выраженные морфологические изменения во внутренних органах развиваются в первые 8 ч после введения и носят

обратимый характер. Изменения биохимических показателей крови предшествуют структурным изменениям и развиваются в течение 45 мин – 2 ч после введения наноболочек.

Список литературы

1. Borm P. J. A., Robbins D., Haubold S., Kuhlbusch T., Fissan H., Donaldson K., Schins R., Stone V., Kreyling W., Lademann J., Krutmann J., Warheit D., Oberdorster E. The potential risks of nanomaterials : a review carried out for ECETOC // Particle and Fiber Toxicology. 2006. Vol. 3, № 11. P. 11.



2. Kell A. J., Donkers R. L., Workentin M. Core Size Effects on the Reactivity of Organic Substrates as Monolayers on Gold Nanoparticles // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 2. P. 735.
3. Connor E. E., Mwamuka J., Gole A., Murphy C. J., Wyatt M. D. Gold nanoparticles are taken up by human cells but do not cause acute cytotoxicity // *Small*. 2005. Vol. 1, № 1. P. 325 – 327.
4. Goodman C. M., McCusker C. D., Yilmaz T., Rotello V. M. Toxicity of gold nanoparticles functionalized with cationic and anionic side chains // *Bioconjug Chem*. 2004. Vol. 15, № 4. P. 897–900.
5. Moghimi S. M., Hunter A. C., Murray J. C. Nanomedicine : current status and future prospects // *FASEB J*. 2005. Vol. 19. P. 311–330.
6. Brayden D. J. Controlled release technologies for drug delivery // *Drug Discov Today*. 2003. Vol. 8, № 21. P. 976–978.
7. Seaton A. Nanotechnology and the occupational physician : introduction // *Occupational Medicine*. 2006. Vol. 56. P. 312–316.
8. Lam C. W., James J. T., McCluskey R., Hunter R. L. Pulmonary Toxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days after Intratracheal Instillation // *Toxicol Sci*. 2003. Vol. 77, № 1. P. 126–134.

УДК 539.193/194;535/33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

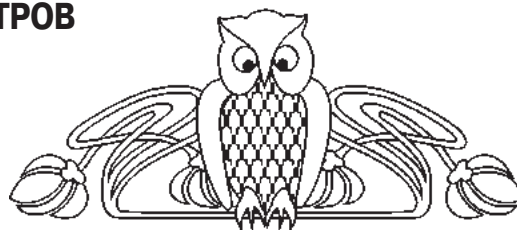
П. М. Элькин, И. М. Уманский¹, Е. А. Джалмухамбетова²

Саратовский государственный технический университет

E-mail: pashaelkin@yandex.ru

¹Саратовский государственный социально-экономический университет

²Астраханский государственный университет



На основании модельных неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры ряда изомеров замещенных бензойной кислоты исследованы закономерности в поведении параметров адиабатического потенциала карбоксильного фрагмента.

Ключевые слова: бензойная кислота, адиабатический потенциал, межмолекулярное взаимодействие, колебательные спектры.

Modelling Calculations of Vibrational Spectra for Substituted Benzoic Acid

P. M. Elkin, I. M. Umansky, E. A. Djalmuhambetova

On the base of modeling calculations of geometric and electronic structure for substituted benzoic acid the parameters of adiabatic potential are investigated.

Key words: vibrational spectra, benzoic acid, adiabatic potential, intermolecular interaction.

Введение

Производные бензойной кислоты известны как надежные индикаторы загрязнения окружающей среды отходами нефтепродуктов, ингредиенты при производстве пестицидов, фармакологических препаратов, красителей текстильных производств [1, 2].

Исследование структуры и спектров указанных представителей ароматических бензойных

кислот является одним из этапов изучения физико-химических свойств лигандов (бензойной и салициловой кислот) с металлами. Теоретической основой таких исследований стали неэмпирические методы квантовой механики молекулярных систем.

Замещенные бензойной кислоты, как и остальные представители класса карбоновых кислот, легко образуют димеры с сильными водородными связями. Межмолекулярное взаимодействие между мономерами проявляется в высокочастотном (2500–3500 см⁻¹) диапазоне спектра. Спектр димеров в этой области имеет сложную структуру. Предлагаемая в периодической литературе теоретическая интерпретация полос противоречива. Достаточно сослаться на публикации [3–7]. Если следовать представленным в них результатам, то свойство характеристичности полос фундаментальных колебаний, имеющее место для карбоксильного фрагмента (КФ) в мономерах карбоновых кислот, кардинально нарушается при образовании димеров соединений. Отметим, что в указанный высокочастотный диапазон попадают полосы, связанные с валентными колебаниями связей СН бензольного остова и связей ОН КФ, обертоны деформационных колебаний указанных связей.



При интерпретации колебательных спектров замещенных бензойной кислоты для корректировки результатов модельных расчетов в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний принято использовать процедуру масштабирования гармонического силового поля и частот [8]. Однако, как показано в работах [9,10], полученные при таком подходе результаты (для диапазона 2500–3500 см⁻¹) существенно расходятся с данными, полученными при решении задачи в ангармоническом приближении. В публикациях [9,10] указаны причины такого расхождения и предложена методика оценки ангармонического сдвига полос. Методика апробирована на известных представителях класса карбоновых кислот [11,12], в числе которых бензойная и изоникотиновая кислоты.

Цель данной публикации – оценка параметров адиабатического потенциала КФ для орто-, мета-, параизомеров [13] в различных замещенных бензойной кислоты, моделирование их колебательных спектров.

Математическая модель ангармонического сдвига колебательных состояний

Для описания колебательных состояний воспользуемся известным соотношением

$$E^n = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

как решением модельного уравнения для описания молекулярных колебаний в рамках адиабатической теории возмущения [14]:

$$2H = \nu_s(P_s^2 + (Q^s)^2)/2 + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/2} P_\beta \mu^{1/4} + 1/3 F_{rst} Q^r Q^s Q^t + 1/12 F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u. \quad (2)$$

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикациях [9,10]

$$\chi_{ss} = 1/16 F_{ssss} - 5/48 (F_{sss})^2 / \nu_s + 1/32 (F_{ssr})^2 (1/(2\nu_s - \nu_r) - 1/(2\nu_s + \nu_r) - 4/\nu_r) (1 - \delta_{sr}), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & 1/16 F_{ssr} - 1/8 (F_{ssr})^2 (1/(2\nu_s - \nu_r) + \\ & + 1/(2\nu_s + \nu_r)) (1 - \delta_{sr}) + 3/8 (F_{srt})^2 (1/(\nu_s + \nu_r + \nu_t) + \\ & + 1/(\nu_t - \nu_r - \nu_s) + 1/(\nu_s + \nu_t - \nu_r) + \\ & + 1/(\nu_t + \nu_r - \nu_s)) (1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) + \\ & + L(a; sr)^2 / (1/(\nu_s + \nu_r) + 1/(\nu_s - \nu_r)) / 2. \quad (4) \end{aligned}$$

В соотношениях (1)–(4) ν_s – частоты гармонических колебаний, см⁻¹, n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния; $P_\alpha = L(\alpha; sr) Q^s P_r$; $L(\alpha; sr)$ – постоянные Кориолиса; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми

смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы).

Использование соотношений (3) и (4) предполагает наличие данных по ангармоническим (кубическим F_{rst} и квартичным F_{ssrr}) силовым постоянным. Получить такие данные в рамках метода функционала плотности позволяет известная компьютерная технология «Gaussian» [15], возможности которой для построения структурно-динамических моделей кислородосодержащих соединений исследованы, к примеру, в публикации [16].

Обсуждение результатов модельных расчетов колебательных состояний

Набор фундаментальных колебаний монозамещенных бензойной кислоты (C₆H₄COOHX) можно разделить на две части. Первая часть относится к колебаниям бензольного остова (C₆H₄). Полученные результаты полностью согласуются с выводами монографии [13] относительно свойств характеристичности колебаний пара-, мета- и ортозамещенных бензола. Как показано в работе [17], выбор базиса квантового расчета влияет на предсказательные значения вычисленных в гармоническом приближении частот валентных и крутильных колебаний связи ОН КФ. Предпочтение здесь следует отдать базисам 6-311G**, 311+G**, 311+G** [15], использование которых позволяет достичь лучшего согласия модельных расчетов с имеющимися экспериментальными данными. Учет диффузионных параметров базиса (+,++) сдвигает лишь частоту крутильного колебания связи ОН в низкочастотную область спектра на величину ~ 30 см⁻¹. Качественная оценка интенсивностей полос в спектрах ИК и КР сохраняется.

Результаты моделирования колебательных состояний КФ для хлор-, циано-, гидроксид- и карбоксизамещенных бензойной кислоты (базис 6-311+G**) представлены в табл. 1–6.

Характеристичным по частоте, форме колебаний и интенсивности в спектрах ИК и КР является валентное колебание связи ОН (Q_{ОН}), для которого практически отсутствует дублетное расщепление в дикарбоксибензолах. Характеристичным по частоте и интенсивности следует признать и колебание связи С=О (Q_{С=О}). Для остальных колебаний положение полос и их интенсивность зависят (в разной степени) от взаимного расположения заместителя и КФ.

В паразамещенных бензойной кислоты влияние заместителя сказывается на положении полос,



интерпретированных как деформационное колебание валентного угла COC (ν_{COC}) карбоксильного фрагмента (диапазон значений $600\text{--}720\text{ см}^{-1}$). Значительно различаются оценки интенсивностей полос в ИК спектре. Остальные колебания можно считать характеристическими по частоте. Такой характер поведения фундаментальных частот по

сравнению с бензойной кислотой ($X=\text{H}$) связан с пространственной удаленностью заместителя от КФ ($>7\text{ \AA}$). Интенсивность полос определяется электронным строением заместителя. Идентификация изомеров гидрокси- (OH) и карбокси- (COOH) паразамененных бензойной кислоты затруднена (табл. 1).

Таблица 1

Интерпретация колебаний карбоксильного фрагмента паразамененных бензойной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}_X$)

X=	$\nu_{\text{эксп}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{эксп}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
	Q_{OH}					$\beta_{\text{OH}}, Q_{\text{CO}}$				
Cl	3581	3771	3571	111	146	1358	1365	1345	136	24
CN	–	3769	3580	107	174	1334	1378	1336	129	20
OH_1	3570	3774	3584	91	152	1325	1370	1328	127	11
OH_2	3570	3774	3584	92	152	–	1380	1338	147	18
COOH_1	–	3768	3579	224	322	–	1365	1324	243	35
COOH_2	–	3770	3580	224	323	–	1364	1324	240	32
X=	$Q_{\text{C=O}}$					$Q_{\text{CO}}, \beta_{\text{OH}}$				
Cl	1698	1786	1753	418	147	1095	1102	1075	222	12
CN	1710	1808	1747	331	93	–	1110	1079	133	2.8
OH_1	1775	1797	1737	357	88	–	1100	1070	132	1.1
OH_2	–	1796	1735	355	83	–	1106	1075	192	2.1
COOH_1	–	1789	1727	800	260	–	1104	1073	359	12
COOH_2	–	1790	1730	774	264	–	1103	1072	336	7.2
X=	γ_{COC}					ρ_{OH}				
Cl	–	677	668	14	0.7	549	577	571	59	3.1
CN	691	705	687	41	1.3	588	605	591	28	3.2
OH_1	630	603	589	58	0.5	560	591	577	49	6.9
OH_2	–	602	588	62	0.4	–	572	578	48	7.1
COOH_1	–	720	701	102	0	–	591	577	134	00
	–	646	630	0	7.5	–	570	557	0	5.5
COOH_2	–	719	701	92	1.6	–	589	575	134	0.2
	–	646	630	0.7	8.6	–	570	557	0	5.4

Примечание. Частоты колебаний приведены в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК – в км/моль , в спектрах КР – в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

В метазамененных бензойной кислоты возможны два изомера для заместителей $X=\text{Cl}$, CN (табл. 2), четыре изомера, если $X=\text{OH}$ (табл. 3), три изомера для $X=\text{COOH}$ (табл. 4).

Согласно данным, приведенным в табл. 2, для таких заместителей, как Cl и CN , спектральная идентификация изомеров в пара- и ортоположениях затруднена, что связано опять же с удаленностью атомов заместителя X от атомов карбоксильного фрагмента ($>5\text{ \AA}$ для метазаменения и 3.9 \AA для паразаменения).

Затруднена спектральная идентификация изомеров метагидроксизамещенной бензойной кислоты (см. табл. 3). Частотный сдвиг, согласно модельным расчетам, не превышает величины $\sim 20\text{ см}^{-1}$, качественная оценка интенсивностей сохраняется. Расстояние между атомом водорода гидроксильного фрагмента и атомами кислорода карбоксильного фрагмента превышает величину в 4.7 \AA .

Для изомеров метадикарбоксибензола (см. табл. 4) имеет место дублетное расщепление по-



Таблица 2

Интерпретация колебаний карбоксильного фрагмента мета- и ортозамещенных бензойной кислоты (C₆H₄COOH_X. X=Cl, CN)

Форма колебаний	X=	Метазамещение						Ортозамещение					
		ν _Г	ν _{анг}	Изомер 1		Изомер 2		ν _Г	ν _{анг}	Изомер 1		Изомер 2	
				ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
Q _{OH}	Cl	3742	3556	64	166	65	175	3725	3539	55	164	65	152
	CN	3770	3581	103	157	104	167	3766	3577	104	144	104	147
Q _{C=O}	Cl	1808	1747	333	57	310	55	1788	1728	344	41	298	52
	CN	1810	1749	333	54	296	54	1799	1768	316	51	254	45
β _{OH} , Q _{CO}	Cl	1383	1341	105	8.8	89	7.6	1396	1353	87	10	57	6.5
	CN	1381	1339	128	16	95	14	1381	1340	124	13	95	9.9
Q _{CO} , β _{OH}	Cl	1096	1066	98	1.7	19	7.2	1126	1095	96	0.5	68	2.9
	CN	1098	1088	99	1.2	52	2.8	1137	1105	119	1.3	85	0.9
γ _{OCO}	Cl	647	631	41.8	0.1	46	2.4	642	627	41	3.4	45	0.2
	CN	652	636	42	0.2	52	2.4	642	627	39	2.7	40	0.2
ρ _{OH}	Cl	627	612	104	6.1	108	5.5	631	616	57	6.7	76	7.4
	CN	623	608	91	6.4	89	7.8	595	581	72	5.1	57	4.2

Таблица 3

Интерпретация колебаний карбоксильного фрагмента метагидроксизамещенной бензойной кислоты

Форма колебаний	Изомер 1			Изомер 2			Изомер 3			Изомер 4		
	ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР
q _{OHg}	3638	63	123	3636	59	101	3635	61	99	3637	63	122
Q _{OH}	3583	88	154	3582	88	151	3581	90	153	3581	88	155
Q _{C=O}	1742	308	57	1743	318	59	1738	316	59	1743	314	56
β _{COH} , Q _{CO}	1337	131	16	1336	123	19	1340	109	14	1335	172	13
Q, β, β _{OH}	1321	21	0.6	1324	28	2.1	1325	38	1.8	1321	14	0.5
q _{CO} , β _{OH}	1251	51	17	1253	69	17	1249	83	14	1250	36	15
Q _{CO} , β	1058	87	1.1	1054	84	1.2	1084	99	0.7	1075	44	0.9
β _{OCO} , γ	633	44	0.1	634	42	0.2	629	45	2.6	628	48	2.2
χ _{OH}	597	96	5.4	596	89	5.5	601	87	5.2	601	96	5.2
χ _{OHg}	326	108	3.1	349	109	2.5	356	112	2.5	326	107	3.1

Таблица 4

Интерпретация колебаний карбоксильного фрагмента метадикарбоксибензола

Форма колебаний	Тип сим	Изомер 1			Тип сим	Изомер 2			Изомер 3		
		ν _{анг}	ИК	КР		ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР
q _{OH}	A'	3580	88	171	A1	3581	22	282	3582	83	190
q _{OH}	A'	3580	128	127	B2	3581	193	22	3582	132	99
Q _{C=O}	A'	1730	343	98	A1	1739	697	124	1732	119	174
Q _{C=O}	A'	1727	434	83	B2	1728	16	49	1725	712	12
β _{COH} , Q _{CO}	A'	1334	67	24	A1	1327	3.4	24	1339	199	24
β _{COH} , Q _{CO}	A'	1315	78	5.1	B2	1318	86	1.5	1317	61	0.1
Q _{CO} , β _{COH}	A'	1092	112	0.4	A1	1089	0.1	1.6	1107	125	0.5
Q _{CO} , β _{COH}	A'	1063	131	1.2	A1	1077	46	1.5	1059	232	1.1
γ _{OCO}	A'	629	51	0.6	A1	626	1.5	4.6	630	42	1.1
γ _{OCO}	A'	626	71	2.7	B2	627	132	0.6	629	57	0.1
ρ _{OH} , ρ _{CO}	A''	729	154	0.1	B1	728	152	0.1	730	154	0.2
ρ _{OH}	A''	577	0.7	3.3	A2	579	0	4.1	576	0	2.6
ρ _{OH}	A''	555	164	1.1	B1	552	170	0.5	555	160	1.8



лосы, интерпретируемой как деформационное колебание валентного угла β_{COH} КФ (~20 cm^{-1}). Существенно различаются значения интенсивностей в ИК спектре изомеров для этой полосы. Возможна идентификация изомера по интенсивности полосы, интерпретированной как валентное колебание связи $\text{C}=\text{O}$.

Изомеры ортогидроксизамещенной бензойной кислоты (табл. 5) можно идентифицировать как по положению полос ($\Delta \sim 50 \text{ cm}^{-1}$), интерпретированных как деформационное колебание валентного угла β_{COH} и валентное колебание связи CO КФ, так и по интенсивностям в спектрах ИК

и КР. Изомеры 2 и 3 легко идентифицируются по полосе, интерпретируемой как валентное колебание связи OH гидроксильного фрагмента (ν_{OHg}). Сдвиг этой полосы в низкочастотную область на величину $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ для изомера 2 и $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ для изомера 3 связан с наличием внутримолекулярного взаимодействия между атомом кислорода связей $\text{C}=\text{O}$ и CO соответственно карбоксильной группы и атомом водорода гидроксильного фрагмента ($R_{\text{OH}} \sim 1.75 \text{ \AA}$). Есть основание полагать, что механизмом такого взаимодействия является внутримолекулярная водородная связь.

Таблица 5

Интерпретация колебаний карбоксильного фрагмента ортогидроксизамещенной бензойной кислоты

Форма колебаний	Изомер 1			Изомер 2			Изомер 3			Изомер 4		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
ν_{OHg}	3627	61	114	3507	286	91	3188	306	65	3623	58	123
ν_{OH}	3569	76	158	3581	76	142	3570	106	144	3588	85	148
$\nu_{\text{C=O}}$	1721	356	44	1750	391	61	1683	392	57	1749	362	61
β_{COH}	1341	85	7.5	1371	44	5.4	1393	169	16	1331	89	4.1
$\beta, \beta_{\text{COH}}$	1324	49	2.1	1315	41	8.9	1358	76	6.7	1319	35	4.9
$\nu_{\text{CO}} \cdot \nu$	1246	47	9.9	1240	125	3.2	1267	61	2.1	1260	22	6.6
ν_{CO}	1102	182	1.4	1054	97	8.6	1064	59	1.3	1114	97	0.1
$\beta_{\text{OCO}} \cdot \gamma$	627	45	2.7	622	41	2.3	639	52	0.4	631	44	0.1
$\chi_{\text{CO}} \cdot \chi$	586	64	6.5	547	152	5.7	573	81	6.4	572	82	7.0

Представляются интересными результаты моделирования адиабатического потенциала ортодикарбоксибензола (табл. 6). Крутильные низкочастотные колебания карбоксильных фрагментов воспроизводятся лишь для исходной неплоской конфигурации соединения (угол между плоскостями карбоксильных фрагментов $\sim 53^\circ$, угол между карбоксильным фрагментом и пло-

скостью бензольного кольца $\sim 38^\circ$). Оптимизация геометрии указывает на наличие одного изомера симметрии C_2 . Дублетное расщепление существенно лишь для полосы, интерпретированной как валентное колебание связи CO . Для диапазона ниже 1700 cm^{-1} в спектре ИК наиболее интенсивны антисимметричные колебания, в спектре КР – симметричные.

Таблица 6

Интерпретация колебательных состояний ортодикарбоксибензола

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [18]	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{эксп}}$ [18]	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
	Тип симметрии А					Тип симметрии В				
ν_{OH}	3570	3761	3573	98	198	–	3761	3572	88	110
$\nu_{\text{C=O}}$	1760	1814	1753	358	68	–	1794	1734	310	28
β_{COH}	1325	1363	1322	69	11	1306	1359	1318	126	3.1
$\nu_{\text{CO}} \cdot \beta_{\text{COH}}$	1070	1114	1082	23	2.8	1051	1065	1036	202	0.4
γ_{OCO}	630	641	625	25	2.9	–	639	624	65	0.5
ρ_{OH}	570	598	584	24	2.1	–	602	588	116	2.3



Заклучение

Представленные результаты модельных расчетов колебательных состояний монозамещенных бензойной кислоты с различными электронодонорными свойствами заместителя, их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными позволяют утверждать, что в рамках метода функционала плотности *DFT/b3LYP* можно осуществлять достоверные предсказательные расчеты электронной структуры исследуемого класса соединений и использовать их для построения структурно-динамических моделей.

Список литературы

1. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. Experimental and calculation aspects of vibrational spectra and optimized geometry of 2,3,4-tri-fluoro-benzoic acid dimer // *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009. Vol. 74, № 5. P. 1107–1114.
2. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2,3,6-trifluorobenzoic acid dimer : A DFT and SQMFF study // *Spectrochimica Acta*. 2010. Vol. 77A, № 4. P. 787–794.
3. Florio G. M., Zwier T. S., Myshakin E. M., Jordan K. D., Sibert E. L. Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers on first-principles anharmonic coupling // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, № 4. P. 1735–1746.
4. Antony J., Helden G., Meijer G., Schmidt B. Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 123, 014305. P. 1–11.
5. Matanovic L. Theoretical modeling of formic acid dimer infrared spectrum. Shaping the O-H stretch bond // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 338. P. 121–126.
6. Olbert-Majrat A. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices // *Chem. Phys. Letters*. 2009. Vol. 468. P. 176–183.
7. Durlak P. Can-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers // *Chem. Phys. Letters*. 2009. Vol. 477. P. 249–264.
8. Краснощеков С. В., Степанов Н. Ф. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81, № 4. С. 680–689.
9. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А. Модельные оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах димеров карбоновых кислот // *Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии*. 2010. № 4(12). С. 53–58.
10. Элькин М. Д., Пулин В. Ф., Осин А. Б. Математические модели в молекулярном моделировании // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2010. № 4(49). С. 36–39.
11. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Пулин В. Ф. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2009. № 1(37). С. 109–114.
12. Элькин М. Д., Нуралиева Д. М., Гордеев И. И. Структурно-динамические модели димеров бензойной и изоникотиновой кислот // *Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии*. 2011. № 1(13). С. 35–42.
13. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 550 с.
14. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation // *J. Mol. Phys.* 1972. Vol. 21, № 6. P. 1265–1290.
15. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburg PA, 2003.
16. Эрман Е. А., Элькин П. М., Гречухина О. Н. Информационная технология «Gaussian» и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2009. № 2(39). С. 108–114.
17. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Гречухина О. Н., Лихтер А. М. Моделирование структуры и спектров замещенных бензойной кислоты // *Естественные науки*. 2011. № 1(34). С. 206–212.
18. Sanchez E., Nariez J. L., Martinez F. Vibrational spectra of some o-substituted benzoic acid derivatives // *J. Mol. Structure*. 1986. Vol. 142. P. 45–48.



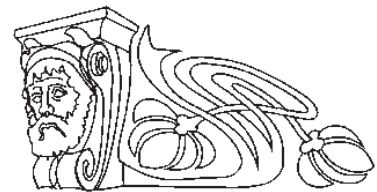
УДК 535.345.1

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО УСИЛЕНИЯ В ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ВОЛОКНЕ

А. С. Пластун¹, А. И. Конюхов¹, Л. А. Мельников², Ю. А. Мажирина²

¹ Саратовский государственный университет

² Саратовский государственный технический университет



Расчитан коэффициент усиления сигнальной волны при её параметрическом усилении в фотонно-кристаллическом волокне. Структура фотонно-кристаллического волокна оптимизирована для расширения спектрального диапазона, в котором возможно параметрическое усиление. Для волокна с оптимизированными параметрами ширина контура усиления может превышать величину 400 нм. Исследовано изменение спектра параметрического усиления при модуляции поперечных размеров фотонно-кристаллического волокна.

Ключевые слова: фотонный кристалл, нелинейные эффекты, параметрическое усиление, численное моделирование, фотонно-кристаллическое волокно, волновод, дисперсия.

Parametric Gain Calculation in Photonic Crystal Fiber

A. S. Plastun, A. I. Konyukhov,
L. A. Melnikov, Yu. A. Mazhirina

Signal wave parametric gain was calculated in photonic crystal optical fiber. Photonic crystal fiber structure was optimized for broadband parametric gain. It is shown, that gain bandwidth for photonic-crystal fiber optical parametric amplifier could be more than 400 nm. Spectral changings in parametric gain due to modulation of photonic crystal waveguide cross-section was studied.

Key words: photonic crystal, nonlinear effects, parametrical gain, numerical modeling, photonic crystal fiber, waveguide, dispersion.

Введение

Дисперсия в волоконном световоде имеет определяющее значение при распространении световых импульсов [1]. Использование фотонно-кристаллической оболочки для управления дисперсией позволяет изменять дисперсионные свойства волокна в широком диапазоне параметров [2]. Как правило, фотонно-кристаллическая оболочка волокна образована системой воздушных отверстий. Высокий контраст между показателем преломления стекла воздуха позволяет значительно повысить степень локализации поля в сердцевине волокна, что приводит к усилению нелинейных процессов. Возможность управления как дисперсией, так и нелинейностью является достаточно интересной для задач оптического параметрического усиления. С использованием подходящей накачки можно достичь усиления сигнала и преобразования частоты лазерного излучения в заданном диапазоне [3].

Для эффективного нелинейного преобразования частот необходимо, прежде всего, обеспечить близкий к нулю коэффициент дисперсии второго порядка [1]. Так называемый фотонно-кристаллический волновод (ФКВ) со сверхплоским профилем дисперсии может быть использован для генерации суперконтинуума в телекоммуникационном окне. Регулируя условия синхронизма, для параметрического преобразования частоты можно создать широкий и плоский суперконтинуум, который находится в интервале от 500 до 1750 нм при помощи субнаносекундных источников накачки [4]. Еще одно возможное применение параметрических эффектов в оптических волокнах – это изготовление волоконно-оптических параметрических усилителей для телекоммуникационных систем. Для этой цели необходимо обеспечить достаточно равномерное усиление в окрестности 1550 нм. В результате исследований был представлен параметрический усилитель, использующий широкополосное волокно диаметром 200 нм с высокой нелинейностью [5]. Для того чтобы сгладить усиление без использования фильтров, используют как мультисегментные [6], так и параметрические усилители с двойной накачкой [7]. В этой статье рассмотрим коротковолновый параметрический усилитель с одинарной накачкой на основе ФКВ из оптического стекла. Волокна, изготовленные из оптического стекла, обладают на порядок большей нелинейностью [6], чем сопоставимые волокна, изготовленные из плавленного кварца. Большим эффективным коэффициентом нелинейности (порядка $1100 \text{ Вт}^{-1} \text{ км}^{-1}$ на длине волны 1550 нм) обладают дырчатые фотонно-кристаллические волноводы (ФКВ) на основе стекла, легированного оксидом висмута [8]. Высокая нелинейность позволяет создать параметрический усилитель при помощи короткого отрезка волокна. Использование небольших отрезков волокна позволяет избежать сильного затухания оптического сигнала, поскольку оптическое стекло обладает достаточно сильными потерями. Например, потери в стекле



SF6 (Schott) на длине волны 1550 нм составляют величину порядка 1 дБ/м [9]. При расчете дисперсионных характеристик ФКВ предполагалось, что волновод изготовлен из стекла ТФ-10 (тяжелый флинт) [10]. Дисперсионные характеристики такого стекла аналогичны характеристикам стекла SF6 (Shott). В работе рассматриваются эффекты, связанные с параметрическим усилением оптического сигнала.

Дисперсионные характеристики и спектр усиления

При расчетах использовалась векторная численная модель, основанная на методе плоских волн для суперячейки [7]. На рис. 1 приведена схема ячейки. Центральная область формирует дефект с высоким показателем преломления. Постоянная распространения β [1] основной моды рассчитывается из векторных уравнений Максвелла для магнитного поля [11]. На рис. 2, а показаны результаты расчета коэффициентов дисперсии 2-го, 3-го и 4-го порядков. Коэффициент β_2 связан с дисперсионным параметром D ($\text{пс}\cdot\text{нм}^{-1}\cdot\text{км}^{-1}$) по формуле

$$D = -\omega^2 \beta_2(\omega)/(2\pi c), \quad (1)$$

где c – скорость света. На рис. 2, б показана зависимость эффективного коэффициента нелинейности γ [1] от длины волны:

$$\gamma(s) = \omega n_2/(cA_{eff}(s)), \quad (2)$$

где нелинейный показатель преломления стекла TF10 $n_2 = 2.2 \times 10^{-19} \text{ м}^2\text{В}^{-1}$, а A_{eff} – эффективная площадь основной моды [1].

В приближении отсутствия потерь параметрическое усиление может быть описано формулой

$$G(L) = \frac{P_s(L)}{P_s(0)} = 1 + \left(\frac{\gamma P_p}{g} \sin h(gL) \right)^2. \quad (3)$$

Здесь P_p , P_s – мощность волны накачки и сигнальной волны соответственно, L – длина волокна, g – параметр усиления, который можно описать следующей формулой:

$$g^2 = (\gamma P_p)^2 - (\Delta\beta + 2\gamma P_p)^2/4, \quad (4)$$

где $\Delta\beta = \beta(\omega_s) + \beta(\omega_i) - 2\beta(\omega_p)$.

Ширина полосы усиления в оптическом параметрическом усилителе (ОПУ), настроенном для работы в широком диапазоне, составляет порядка $\omega_b \sim (\gamma P_p/\beta_4)^{1/4}$, где β_4 – коэффициент дисперсии 4-го порядка. Для увеличения полосы усиления

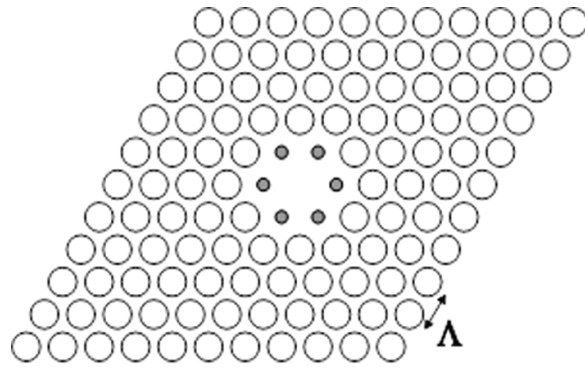


Рис. 1. Поперечное сечение ФКВ. Заштрихованными окружностями показаны воздушные отверстия радиуса R_1 , другие окружности показывают воздушные отверстия радиуса R_2 . Λ – период структуры

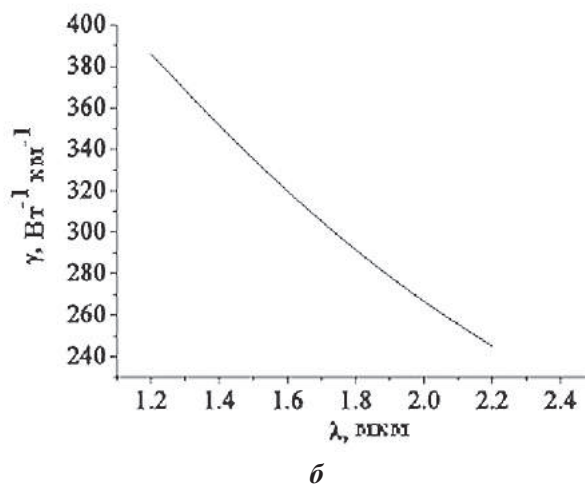
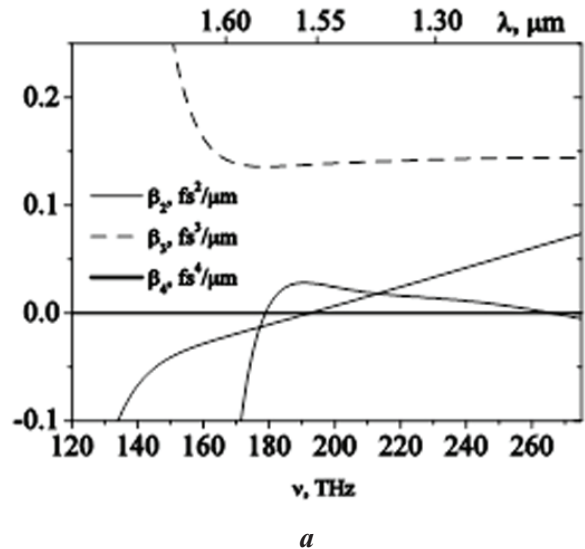


Рис 2. Дисперсионные характеристики волокна: а – $\beta_m = d_m \beta/d\omega_m|_{\omega=\omega_p}$; б – нелинейный коэффициент γ в зависимости от длины волны. $L = 1.0498 \text{ мкм}$, $R_1 = 0.174 \text{ мкм}$, $R_2 = 0.406 \text{ мкм}$



необходимо уменьшить среднее квадратичное значение β_4 :

$$RMS = \frac{1}{\omega_1 - \omega_2} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \beta_4(\omega)^2 d\omega, \quad (5)$$

где $\omega_1 = 170$ ТГц, $\omega_2 = 220$ ТГц. Среднее квадратичное значение было оптимизировано путем изменения периода структуры и радиусов отверстий R_1 и R_2 .

Параметрическое усиление очень чувствительно к изменениям дисперсии групповой скорости. Усиление максимально вблизи частоты ω_{ZD} , соответствующей нулю дисперсии групповой скорости. Отклонения от ω_{ZD} могут привести к уменьшению усиления. Для масштабирования размера структуры введем параметр s :

$$A(s) = sA, \quad R^{(s)}_1 = sR_1, \quad R^{(s)}_2 = sR_2. \quad (6)$$

Для изучения дисперсии и нелинейных характеристик ФКВ постоянная распространения $\beta(\omega, s)$ была аппроксимирована функцией

$$\beta(\omega, s) = \left(\sum_{m=0}^3 a_m(s) \omega^m + \sum_{n=1}^6 b_n(s) \omega^{-n} \right) \frac{\omega}{c}. \quad (7)$$

Зависимость коэффициентов $a_m(s)$, $b_n(s)$ от параметра s аппроксимируется полиномом 6-го порядка. Коэффициент нелинейности $\gamma = \gamma(s)$ выражается полиномом 3-го порядка. Зависимость частоты от коэффициента γ не бралась в расчет. В отличие от разложения $\beta(\omega, s)$ в ряд Тейлора, формула (7) обеспечивает лучшую аппроксимацию в широком диапазоне частот.

Параметрическое усиление возможно при выполнении условий фазового синхронизма между волной накачки и сигнальной волной. На рис. 3, а и 3, б показана фазовая расстройка и соответствующая величина усиления слабого сигнала. Длина волны излучения накачки $\lambda_p = 1.55$ мкм. Изменение масштабного фактора для рис. 3 составляло величину 1%. Несмотря на изменение масштабных размеров, усиление остается ненулевым в диапазоне длин волн $1.4 \text{ мкм} < \lambda < 1.7 \text{ мкм}$. Для $s = 1.0175$ полоса усиления становится широкой. Однако диапазон изменения геометрических размеров волокна, при котором возможно усиление в районе $\lambda = 1.2$ мкм и $\lambda = 2.15$ мкм, достаточно мал. В рассмотренных режимах дисперсия групповой скорости остается аномальной. С увеличением множителя s от 1.015 до 1.025 коэффициент дисперсии 2-го порядка на длине волны накачки $\beta_2(\lambda_p)$ уменьшается от $-0.08 \text{ пс}^2/\text{км}$ до $-0.8 \text{ пс}^2/\text{км}$.

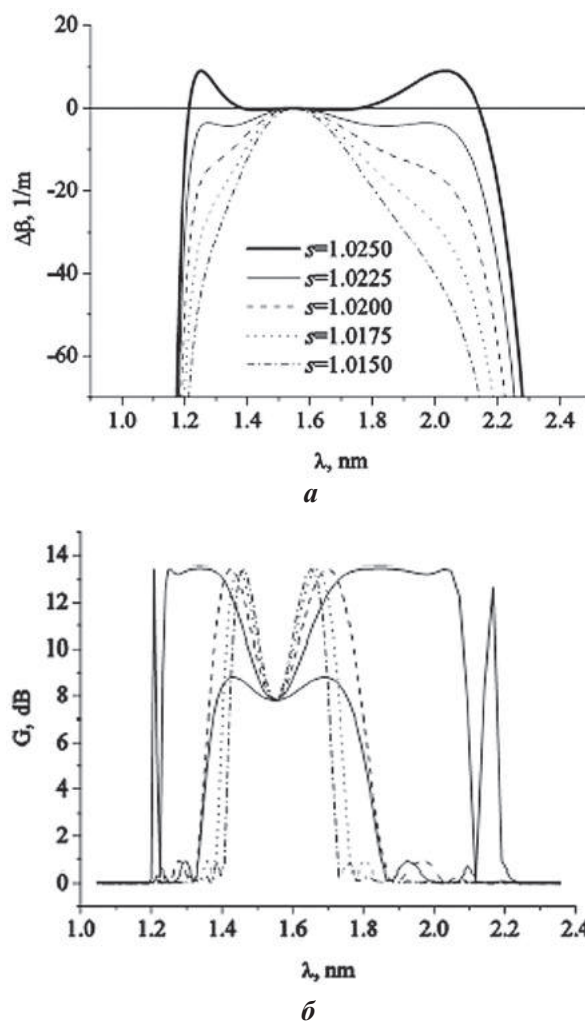


Рис. 3. Линейная фазовая расстройка (а) и спектр усиления (б), полученные в волокне с длиной $L = 1$ м, энергией накачки $P_p = 10$ Вт, длиной волны накачки $\lambda_p = 1.55$ мкм. Период структуры и радиусы отверстий даны масштабным фактором s

Выводы

На основе моделирования параметрического усиления в ФКВ из оптического стекла путем подбора периода структуры и радиусов отверстий минимизировано значение дисперсии 4-го порядка в диапазоне $0.4 \text{ мкм} - 1.6 \text{ мкм}$. Для расширения спектрального диапазона параметрического усиления предложено использовать структуру, имеющую центральный ряд воздушных отверстий с уменьшенным диаметром. ФКВ с оптимизированными параметрами позволяет усиливать оптические сигналы на длинах волн $1.2 - 2.1 \text{ мкм}$.

Список литературы

1. Аргавал Г. Нелинейная волоконная оптика. М.: Мир, 1996. 323 с.



2. Желтиков А. Да будет белый свет : генерация суперконтинуума сверхкороткими лазерными импульсами // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. С. 623.
3. Nagel J., Temyanko V., Dobler J., Dianov E., Biriukov A. High Power, Narrow Linewidth Continuous Wave Raman Amplifier at 1.27 μm // IEEE Photonics Technology Letters. 2011. Vol. 23, № 9. P. 585.
4. Wadsworth W. J., Joly N., Knight J., Birks T. A., Biancalana F. Supercontinuum and four-wave mixing with Q-switched pulses in endlessly single-mode photonic crystal fibres // Opt. Express. 2004. Vol. 12. P. 299.
5. Ho M. C., Uesaka K., Marhic M. E., Akasaka Y., Kazovsky L. 200-nm-bandwidth fiber optical amplifier combining parametric and Raman gain // J. Lightwave Technol. 2001. Vol. 19. P. 977.
6. Marhic M. E., Yang F. S., Ho M. C., Kazovsky L. Large cross-phase modulation and four wave mixing in tellurite EDFAs // J. Lightwave Technol. 1999. Vol. 17. P. 210.
7. Broeng J., Mogilevstev D., Barkou S. E., Bjarklev A. Photonic crystal fibers : A new class of optical waveguides // Opt. Fibre Technol. 1999. Vol. 5. P. 305.
8. Ebendorff-Heidepriem H., Petropoulos P., Asimakis S., Finazzi V., Moore R. Bismuth glass holey fibers with high nonlinearity // Opt. Express. 2004. Vol. 12. P. 5082.
9. Ravi Kanth Kumar V. V., George A. K., Reeves W. H., Knight J., Russell P. Tellurite photonic crystal fiber // Opt. Express. 2002. Vol. 10. P. 1520.
10. Каталог бесцветного оптического стекла. URL: <http://lzos.ru/content/view/77/29>.
11. Joannopoulos J., Johnson S., Winn J., Meade R. Photonic Crystals-Molding the Flow of Light. 2nd ed. Princeton NJ : Princeton University Press, 2008. 305 p.

УДК 535.345.1

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ НУТАЦИЯ В ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННЫХ ПРОТЯЖЁННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ПУЧКАХ В УСЛОВИЯХ РЕЗОНАНСНОГО САМОВОЗДЕЙСТВИЯ

И. Л. Пластун, А. Г. Мисюрин

Саратовский государственный технический университет
E-mail: inna_pls@mail.ru

На основе численного моделирования был исследован процесс нестационарной оптической нутации, возникающей при повышении амплитуды модуляции частоты протяженного лазерного пучка в случае, когда несущая частота лазерного сигнала близка к частоте атомного перехода. Рассмотрено взаимовлияние оптической нутации и эффектов резонансного самовоздействия в условиях насыщения поглощения и дисперсии.

Ключевые слова: оптическая нутация, нестационарные когерентные эффекты, резонансное самовоздействие, распространение лазерного пучка, частотная модуляция, отклик среды, фокусировка и дефокусировка пучка.

Optical Transient Nutation in Frequency-modulated cw Laser Beams in Resonant Self-Action Conditions

I. L. Plastun, A. G. Misurin

On the basis of numerical simulations an optical transient nutation is investigated. This effect is developed on high modulation amplitude of frequency-modulated cw laser beam propagating in resonance conditions. At modulation periods comparable with the atomic relaxation times the time dependence of the output intensity exhibits the combined manifestations of optical nutation and resonance self-action.



Key words: optical transient nutation, resonance self-action, laser beam propagation, frequency modulation, medium response, beam focusing and defocusing.

Введение

Эффект нестационарной оптической нутации был предсказан и неоднократно наблюдался в двухуровневых нелинейно-оптических системах с однородно уширенными переходами при резком включении или выключении резонансного возбуждающего поля (см., например, [1]). Он сводится к тому, что при определённых условиях, когда частота Раби превышает скорость релаксации поляризации, коэффициент пропускания возбуждённой среды приближается к стационарному значению, проходя этап затухающих колебаний, что приводит к затухающим осцилляциям возбуждающего лазерного сигнала. Как правило, экспериментальное наблюдение оптической нутации производится на основе техники импульсного штарковского переключения частоты,



предложенной Р. Брюэром и Р. Шумейкером [2], при которой за счёт штарковского сдвига определённые группы молекул либо попадают в резонанс с возбуждающим полем, либо выходят из него, что вызывает периодические затухающие колебания на различных частотах. Подобные результаты можно получить, как отмечается в [1], также и при быстром изменении частоты лазера, а не резонанса вещества.

В последнее время интерес к изучению условий возникновения и развития оптической нутации значительно вырос: оптическая нутация экспериментально наблюдалась в полупроводниковых гетероструктурах и атомарных газах [3–5]. Во всех перечисленных работах использовался традиционный метод получения оптической нутации, основанный на штарковском переключении частоты.

В настоящем исследовании нестационарная оптическая нутация наблюдалась при распространении протяжённого частотно-модулированного лазерного сигнала в нелинейно-оптической двухуровневой системе с однородным уширением переходов в случае, когда частота модуляции была сравнима со скоростями релаксации поляризации среды и заселённости уровней, а амплитуда модуляции в несколько раз превышала значение спектральной ширины линии поглощения.

Математическая модель и основные уравнения

Распространение частотно-модулированного лазерного пучка происходило в условиях насыщения поглощения и дисперсии, когда интенсивность распространяющегося пучка достаточно высока, а его несущая частота близка к частоте атомного перехода, что, как известно (см., например, [1, 6, 7]), приводит к возникновению неоднородного распределения по поперечному сечению показателя преломления и коэффициента поглощения среды (так называемых эффектов наведённых линзы и диафрагмы). Вследствие такого поведения среды могут возникнуть эффекты резонансного самовоздействия, проявляющегося в виде резонансной самофокусировки [6] или самоканалирования [7] распространяющегося пучка. Подобные эффекты могут быть весьма полезными при передаче лазерных сигналов в оптических системах связи, предохраняя сигнал, распространяющийся на большие расстояния, от дифракционного расплывания и способствуя увеличению длины его прохождения.

В условиях оптической нутации резонансное самовоздействие и изменение оптических свойств среды могут существенно влиять на развитие данного нестационарного эффекта.

В ходе исследований использовалась традиционная для подобных задач численная модель, основанная на решении системы уравнений Максвелла – Блоха. В эту систему входят два уравнения Блоха (2), (3) для поляризации среды и разности заселённости уровней, выводящихся из уравнений для матрицы плотности [1] и описывающих отклик среды, и параболическое волновое уравнение (1), которое описывает пространственно-временную эволюцию распространяющегося лазерного пучка. Таким образом, решаемая система уравнений имеет вид:

$$2ik \left(\frac{\partial E}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) E = gP, \quad (1)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\gamma \left[D - 1 + i \left(E^* P - E P^* \right) \right], \quad (2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -(\Gamma + i\Delta)P - \frac{i}{2} \Gamma D E, \quad (3)$$

где g – коэффициент поглощения, γ , Γ – скорости релаксации заселённости и поляризации соответственно, $D(z, \rho, \varphi, t)$ – разность заселённости, нормированная на её величину в отсутствие насыщения, $E(z, \rho, \varphi, t)$, $P(z, \rho, \varphi, t)$ – медленно меняющиеся амплитуды электрического поля и поляризации соответственно, Δ – отстройка несущей частоты от частоты атомного перехода. При решении уравнений (1)–(3) использовалось приближение медленно меняющихся амплитуд, означающее, что исследуется поведение огибающей модулированного лазерного сигнала, а не колебания вектора напряжённости электрического поля.

Единица амплитуды поля соответствует уровню насыщения $D=0.5$. Продольная координата z измеряется в единицах дифракционной длины пучка Ld . Поперечная координата r нормирована на начальный радиус пучка a , который во всех рассматриваемых случаях был взят равным 1. Уравнения (1)–(3) решались при начальных условиях, соответствующих задаче Коши:

$$E(z=0, \rho, \varphi, t) = E^0(\rho, \varphi, t); \quad E(z, \rho, \varphi, t=0) = 0;$$

$$D(z, \rho, \varphi, t=0) = 1; \quad P(z, \rho, \varphi, t=0) = 0.$$

Для решения уравнений (1)–(3) была использована неявная разностная схема второго порядка, основанная на разложении поля по поперечной



координате по модам Гаусса – Лагерра, подробно описанная в [8]. Были рассмотрены пучки, симметричные относительно оси распространения с начальным гауссовым профилем. Частота пучка на входе в среду гармонически модулирована по времени, $\omega = \omega_0 + \omega_1 \sin \Omega t$, где ω_0 – несущая лазерная частота, ω_1 – амплитуда модуляции частоты, Ω – частота модуляции. В этом случае комплексная амплитуда входного поля представляется в виде:

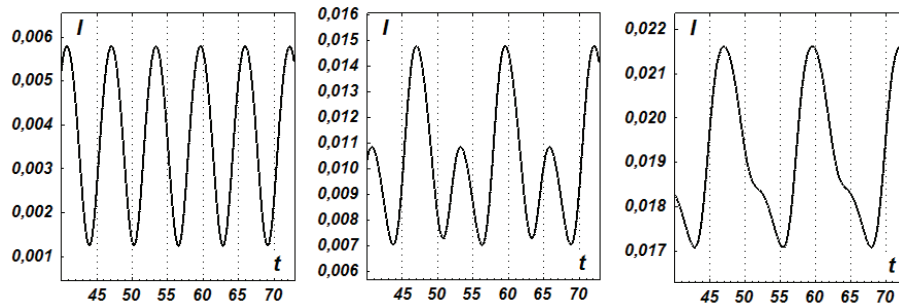
$$E(0, \rho, \varphi, t) = E_0 \exp\left(-\frac{\rho^2}{2a^2}\right) \exp\left[i \frac{\omega_1}{\Omega} \cos(\Omega t)\right]. \quad (4)$$

Частота модулированного поля осциллирует симметрично по отношению к несущей. Время и частота нормированы на времена релаксации заселенностей γ и поляризации Γ . Для упрощения были взяты $\gamma = \Gamma = 1$.

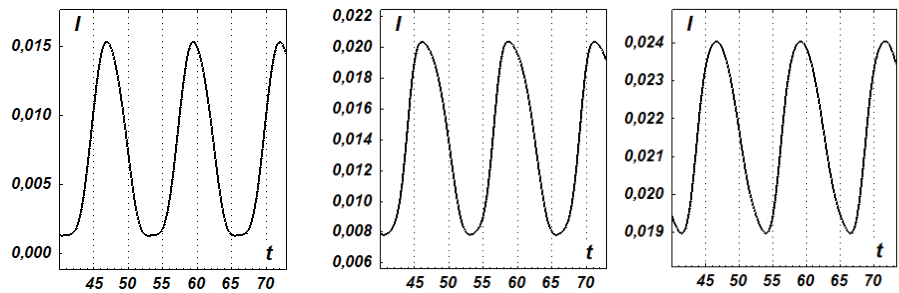
Рассматривался режим низкочастотной модуляции ($\Omega = 0.5$), когда спонтанные эффекты отклика среды пренебрежимо малы, при этом амплитуда частотной модуляции составляла величину порядка одной полуширины линии поглощения $\omega_1 = 1$ при отсутствии оптической нутации и в несколько раз превышала ширину линии при наблюдении оптической нутации: $\omega_1 = 5; 10$.

Были исследованы режимы слабого насыщения, вызываемого полем невысокой интенсивности ($E_0 = 0.1$) (рис. 1, а), когда эффекты резонансного самовоздействия пучка не возникают, среднего насыщения ($E_0 = 5$) (рис. 1, б), когда начинается проявление эффектов резонансного самовоздействия, и сильного насыщения ($E_0 = 10$) (рис. 1, в), когда эффекты резонансного самовоздействия весьма значительны.

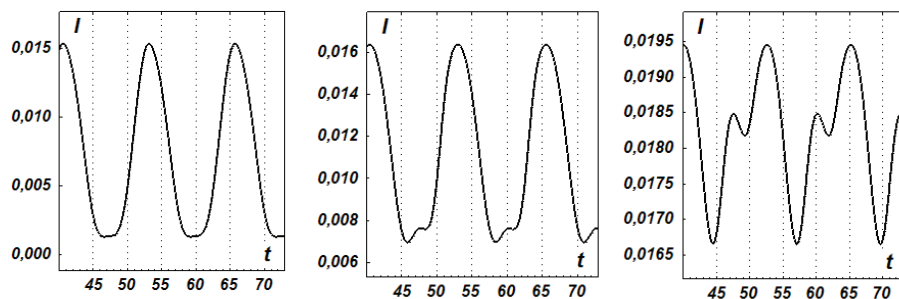
Точный резонанс:
 $\Delta = 0$



Отстройка от резонанса в область дефокусировки
 $\Delta = -1$



Отстройка от резонанса в область фокусировки
 $\Delta = 1$



а

б

в

Рис. 1 Зависимость от времени интенсивности на оси пучка I при различных отстройках несущей частоты: а – в случае отсутствия насыщения ($E_0 = 0.1$), б – при умеренном насыщении ($E_0 = 5$), в – при среднем насыщении ($E_0 = 10$)



Анализ оптической нутации в условиях резонансного самовоздействия

Для анализа влияния линзовых свойств среды на развитие оптической нутации были рассмотрены режим точного резонанса несущей частоты лазерного сигнала с частотой перехода ($\Delta = 0$) и два режима, когда несущая частота отстроена на одну полуширину линии в фокусирующую и дефокусирующую области ($\Delta = +1; -1$).

В линейном режиме (см. рис. 1, а, $E_0 = 0.1$) при точном резонансе несущей частоты модуляция выходной интенсивности близка к гармонической, её частота равна удвоенной частоте модуляции. Это следует из того факта, что симметричные сдвиги лазерной частоты в обе стороны от резонанса вызывают одинаковое уменьшение линейного поглощения. При отстройке несущей частоты от резонанса видно, что частота модуляции выходной интенсивности уменьшилась вдвое, поскольку в этом случае за один модуляционный период точка резонанса, когда поглощение максимально, проходит только один раз.

В режиме насыщения (см. рис. 1, б, $E_0 = 5$) при точном резонансе полупериоды модуляции становятся неравными, так как наведенная линза является положительной при частоте выше атомного перехода и отрицательной при частоте ниже перехода. Таким образом, увеличение интенсивности из-за слабого поглощения на частоте ниже резонанса сглаживается дефокусировкой. В фокусирующей области пики интенсивности становятся больше (см. рис. 1, в). При отстройке несущей от резонанса в дефокусирующую область влияние самофокусировки полностью компенсируется (см. рис. 1, б), а при отстройке в фокусирующую область сглаживается влияние дефокусировки (см. рис. 1, в).

При повышении амплитуды частотной модуляции до значений, находящихся за пределами линии поглощения, начинает проявляться нестационарная оптическая нутация, являющаяся следствием запаздывающего отклика среды на воздействующее поле.

На рис. 2 продемонстрированы проявления оптической нутации в случае точного резонанса несущей частоты и при её отстройке на величину амплитуды модуляции $\omega_1 = 10$.

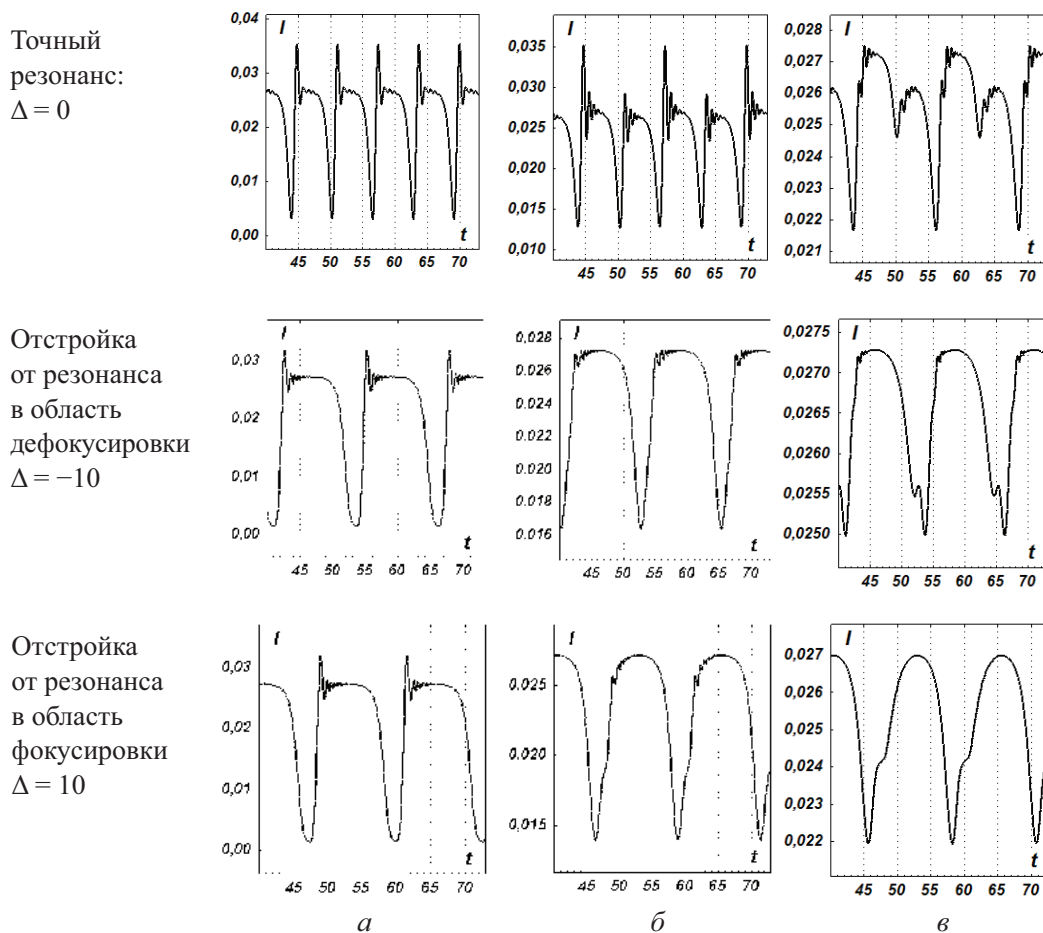


Рис. 2. Проявление оптической нутации при различных отстройках несущей частоты: а – в случае отсутствия насыщения ($E_0 = 0.1$), б – при среднем насыщении ($E_0 = 10$), в – при сильном насыщении ($E_0 = 20$)



Таким образом, при точном резонансе частота лазерного пучка дважды пересекает линию поглощения, что вызывает не только удвоение частоты модуляции, но и более ярко выраженный сигнал оптической нутации (см. рис. 2, верхний ряд). При отстройке несущей частоты от резонанса таким образом, чтобы частота модулированного пучка попадала в резонанс только один раз, наблюдается существенное уменьшение амплитуды осцилляций, что можно объяснить менее резким переходом в область более сильного поглощения с последующим возвратом (см. рис. 2, средний и нижний ряды). Природа затухающих колебаний

объясняется осцилляциями поляризации (рис. 3, б, з, е), вызванными переходами частиц с одного уровня на другой.

При сильном насыщении ($E_0 = 20$), когда возможно достичь инверсии заселённости уровней, проявления оптической нутации сглаживаются за счёт уменьшения величины поглощения, способствующей более плавным колебаниям интенсивности (см. рис., 2, в) при неизменном характере релаксации поляризации (рис. 3, е).

Видно, что характер колебаний не зависит от уровня насыщения – изменяется только величина скачка разности заселённости.

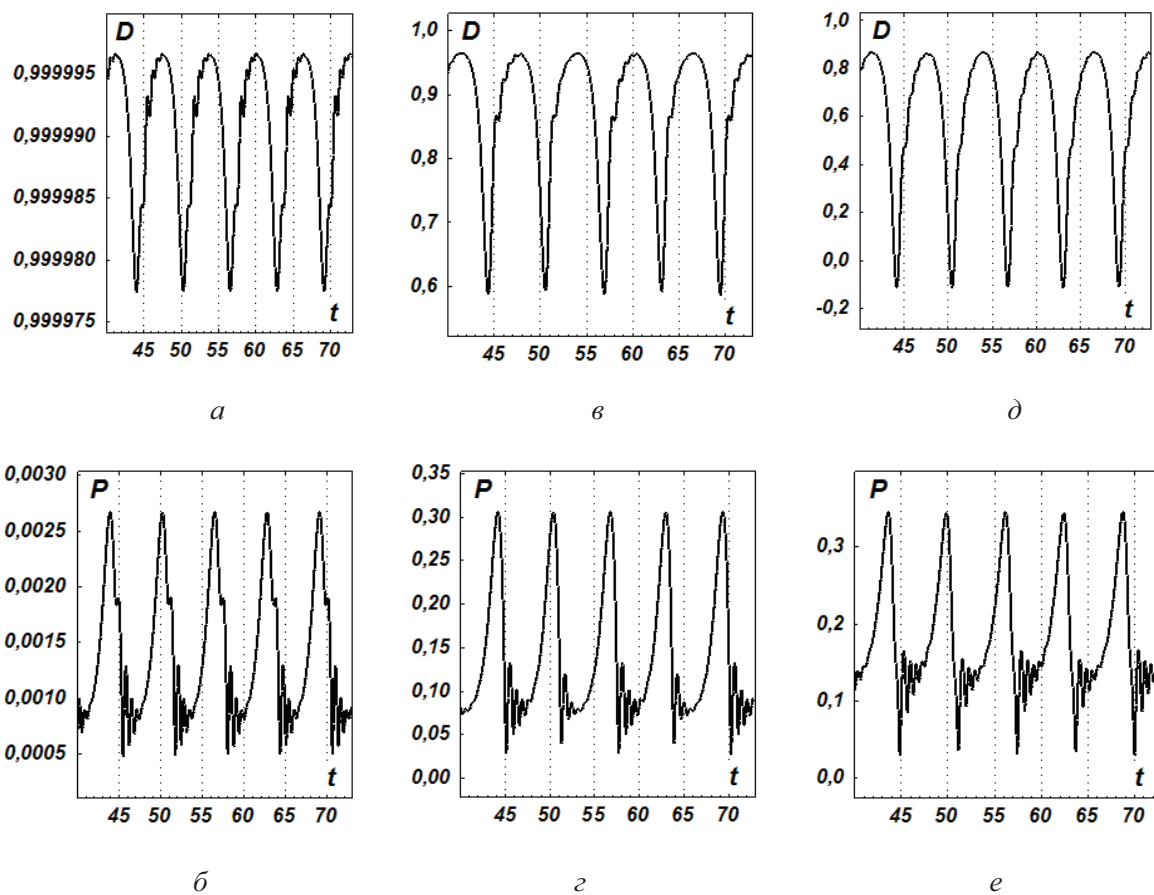


Рис. 3. Осцилляции разности заселённости D (а, в, д) и поляризации P (б, з, е) при оптической нутации ($\omega_1 = 10$) при отсутствии насыщения ($E_0 = 0.1$) (а, б); в случае среднего ($E_0 = 10$) (в, з) и сильного ($E_0 = 20$) (д, е) насыщения

Влияние оптической нутации на поперечное распределение интенсивности частотно-модулированного лазерного пучка продемонстрировано на рис. 4.

Выводы

Проведённые исследования показали, что природа нестационарной оптической нутации

связана в первую очередь с резким скачком заселённости, вызывающим скачок уровня поглощения, который происходит при приближении к резонансу изменяемой частоты лазерного пучка. Повышение интенсивности воздействующего поля приводит к росту эффекта насыщения, который постепенно уменьшает уровень поглощения на частотах, близких к резонансу. В свою очередь,

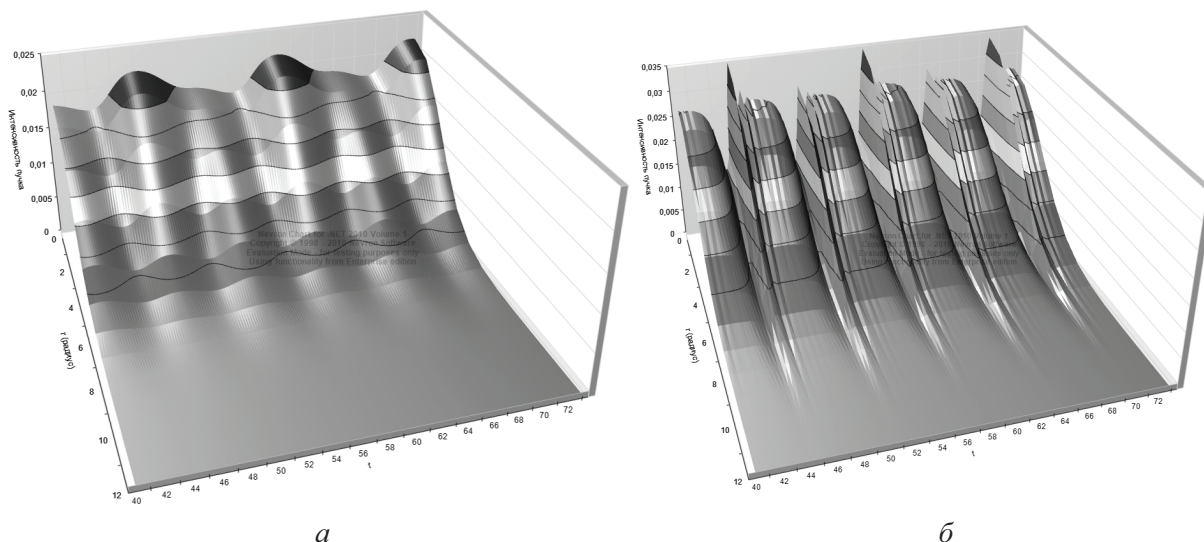


Рис. 4. Эволюция поперечного профиля поля при сильном насыщении ($E_0 = 10$) и точном резонансе несущей частоты $\Delta = 0$: *a* – оптическая нутация отсутствует ($\omega_1 = 1$); *б* – проявление оптической нутации ($\omega_1 = 10$)

более низкий уровень поглощения приводит к уменьшению проявлений оптической нутации при сильном насыщении, вызывающем инверсию населённостей уровней, которая возникает при входной амплитуде поля, превышающей порог насыщения более чем в 10 раз.

Список литературы

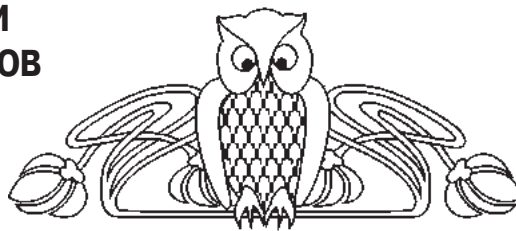
1. Шен И. Р. Принципы нелинейной оптики / пер. с англ. ; М. : Наука, 1989. 560 с.
2. Brewer R. G., Shoemaker R. I. Optical Free Induction Decay // *Phys. Rev. A*. 1972. Vol. 6, № 6. P. 2001–2007.
3. Анিকেев С. В., Кулясов В. И., Морозов В. Б., Оленин А. И., Тункин В. Г. Оптическая нутация на комбинационно-активном переходе // *Письма в ЖЭТФ*. 1999. Т. 70, вып. 1. С. 7–12.
4. Хасанов О. Х., Русецкий Г. А. Оптическая нутация в полупроводниковых гетероструктурах и плотных газах // *Учён. зап. Казан. гос. ун-та*. 2007. Т. 149, кн. 1. С. 115–120.
5. Рожин А. А., Ледовских Д. В., Рубцова Н. Н. Когерентные нестационарные процессы в газе $13\text{CH}_3\text{F}$, сформированные ступенчатым включением электрического поля // *Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Сер. Физика*. 2011. Т. 6, вып. 3. С. 5–10.
6. Dowell M. L. Self-focused light propagation in fully saturable medium: experiment // *Phys. Rev. Appl.* 1996. Vol. 53, № 3. P. 1775–1781.
7. Dutton Z., Bashkansky M., Steiner M., Reintjes J. Analysis and optimization of channelization architecture for wideband slow light in atomic vapors // *Optics Express*. 2006. Vol. 14, № 12. P. 4978–4991.
8. Пластун И. Л., Дербов В. Л. Исследование влияния нестационарных когерентных эффектов и резонансного самовоздействия на характеристики лазерного пучка, модулированного по частоте // *Компьютерная оптика*. 2009. Т. 33, № 3. С. 233–239.



УДК 535.33/34

АНАЛИЗ ФРУКТОВЫХ СОКОВ ПРИ ПОМОЩИ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ

А. А. Занишевская¹, А. В. Малинин^{1,2}, Ю. С. Скибина^{1,2},
В. В. Тучин^{1,3,4}, М. В. Чайников², В. И. Белоглазов²,
И. Ю. Силохин², А. М. Ермакова²



¹Саратовский государственный университет

²ООО НПП «Наноструктурная технология стекла», Саратов

³Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

⁴Университет Оулу, Финляндия

E-mail: zan-anastasiya@yandex.ru

Рассмотрены перспективы применения фотонно-кристаллических волноводов с поллой сердцевинной в спектроскопическом анализе жидких сред. Исследована возможность применения подобных структур для анализа фруктовых соков. Показана методика получения информации о качестве продукта, его составе и концентрации основных компонентов по оптическим спектрам пропускания фотонно-кристаллических волноводов.

Ключевые слова: фотонно-кристаллический волновод, оптический сенсор.

Analysis of Fruit Juices Using a Hollow Core Photonic Crystal Waveguides

A. A. Zanishevskaya, A. V. Malinin, Yu. S. Skibina,
V. V. Tuchin, M. V. Chainikov, V. I. Beloglazov,
I. Yu. Silokhin, A. M. Ermakova

The aspects of application of the hollow core photonic crystal waveguides for spectroscopic analysis of liquid medium were considered. The possibility of using these structures for analysis of a fruit juice was evaluated. The principles of processing of photonic crystal waveguide transmission spectra, which is sensitive to quality of juice, its composition, and main component concentration, were revealed.

Key words: photonic crystal waveguide, optical sensor.

Введение

Спектральный анализ широко используется для проведения качественного и количественного анализа различных сред, включая пищевые продукты [1–3]. Особые свойства фотонно-кристаллических волноводов (ФКВ) с поллой сердцевинной способствуют появлению новых подходов к спектральному анализу жидких сред, благодаря специфическому отклику спектра пропускания ФКВ на заполняющую его жидкость и возможности создания «интеллектуальных» микро-кювет на основе ФКВ [4, 5].

Фотонно-кристаллический волновод с поллой сердцевинной в поперечном сечении представляет собой двумерный фотонный кристалл. Такая

структура формируется на этапе производства волноводов особой укладкой тонкостенных стеклянных капилляров в преформу, которая затем перетягивается до необходимого размера.

Спектральные характеристики ФКВ зависят от их внутренней структуры. На рис. 1 представлен характерный «гребенчатый» спектр пропускания фотонно-кристаллического волновода с поллой сердцевинной диаметром 250 мкм, а также микрофотография его поперечного сечения. Такая форма спектра возникает из-за того, что структурная оболочка волновода формирует фотонные запрещенные зоны, в пределах которых она характеризуется высокой отражательной способностью. В зависимости от диаметра поллой сердцевинной в спектре пропускания волновода можно наблюдать определенное количество различных по ширине максимумов. Причем их положение также определяется геометрией волновода. Оптимизируя геометрию ФКВ, можно настроить его спектр пропускания так, чтобы чувствительность к определенным веществам была максимальной, что открывает путь к созданию биосенсоров, чувствительных к определенным параметрам анализируемых жидкостей.

Существует прямая связь между оптическими параметрами среды, заполняющей сердцевину и каналы ФКВ, и его спектром пропускания [4–10]. При изменении отдельных параметров жидкости, таких как показатель преломления, коэффициент поглощения или рассеяния, можно наблюдать однозначное изменение в спектре пропускания волновода. Значение показателя преломления сердцевинной ФКВ n_c определяет положение максимумов в спектре пропускания: с увеличением n_c происходит смещение всех максимумов в коротковолновую область. Наличие рассеивающих частиц

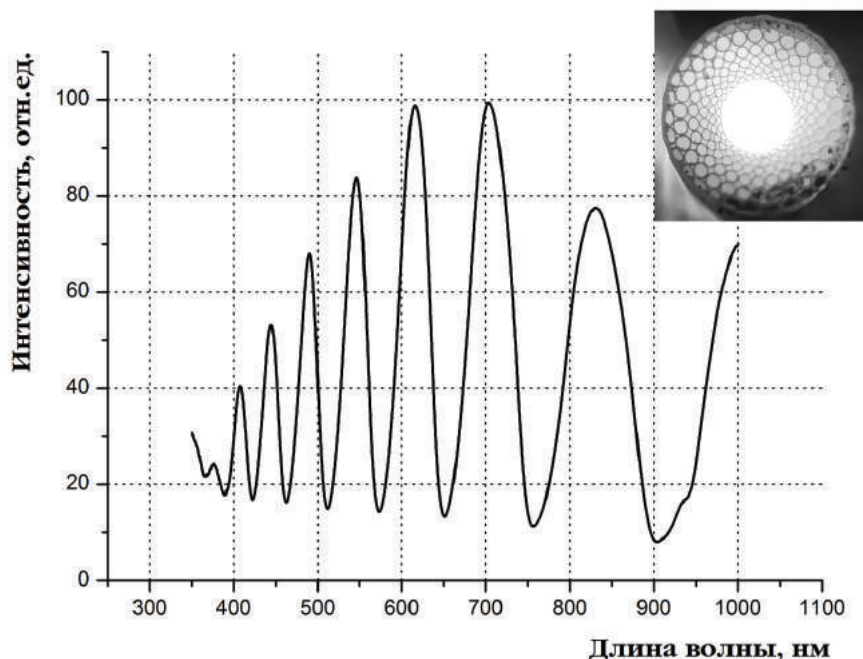


Рис. 1. Спектр пропускания полого фотонно-кристаллического волновода (ФКВ) с диаметром полой сердцевинки 250 мкм. На вставке представлена микрофотография поперечного сечения ФКВ

ведет к падению интенсивности всех максимумов. На интенсивность максимумов пропускания и глубину минимумов на отдельных длинах волн или диапазонах длин волн влияет наличие в жидкости поглотителей [5–12].

Используя ФКВ в качестве оптического сенсора, можно получать мгновенный оптический отклик на изменение показателя преломления, коэффициента поглощения или рассеяния в анализируемой среде; более того, по одному спектру пропускания можно получить значения нескольких различных параметров исследуемой жидкости.

По спектральным характеристикам заполненного волновода, при соответствующей обработке данных, можно получить значения оптической плотности среды на определенных длинах волн, сделать вывод о степени ее мутности, определить коэффициент поглощения на определенных длинах волн, а также найти показатель преломления среды. При анализе пищевой продукции эти оптические параметры можно однозначно связывать с количественным содержанием в них тех или иных веществ (например, сахаров), а также со степенью очистки (фильтрации) продукта.

В настоящей работе возможность применения ФКВ с полой сердцевинкой в качестве оптического аналитического инструмента продемонстрирована на примере исследования яблочного и апель-

синового соков. Удобство применения ФКВ для анализа качества натуральных соков заключается, в первую очередь, в возможности получения информации о процентном содержании сахара в соках, а также о степени очистки продукта по одному измерению, что позволит значительно ускорить процесс анализа. Кроме того, конструкция ФКВ предполагает использование минимального количества продукта, необходимого для исследования. Для одного измерения объема жидкости порядка 10 мкл вполне достаточно.

Наряду с малым расходом исследуемого вещества одним из факторов, определяющих успешное применение ФКВ в спектральном анализе, является повышение чувствительности метода за счет значительного увеличения длины взаимодействия зондирующего излучения со средой. Так, длина взаимодействия света с веществом в случае использования ФКВ может быть увеличена на порядок по сравнению с длиной взаимодействия при работе со стандартными кюветами.

Однако использование ФКВ сопряжено с некоторыми сложностями в обработке результатов измерений. Тем не менее, этот недостаток могут в значительной мере компенсировать предварительная калибровка метода и применение компьютерных методов обработки данных для восстановления анализируемых параметров среды из спектральных характеристик волновода-датчика.



Методы и результаты

Анализируя качество яблочного сока, в первую очередь важно определить в нем процентное содержание сахаров. По разным данным, концентрация сахаров в яблочном соке составляет величину 7–12%, причем соотношение глюкозы и фруктозы колеблется в пределах 0.3–0.4 [13].

Как правило, общее процентное содержание сахаров в соке определяется двумя разными методами [14–16]. Первый метод основан на зависимости плотности сока от содержащегося в нем сахара. Для этого определяется удельный вес сока методом взвешивания некоторого его объема и вычитания из полученного значения веса такого же объема воды. По полученной разнице определяется количественное содержание сахаров в соке. Данный метод имеет несколько недостатков: длительность процесса, большое количество продукта, затрачиваемое на анализ, а также неточности, связанные с присутствием других экстрактивных веществ в составе сока.

Второй метод, более точный и эффективный, – рефрактометрический, основан на измерении показателя преломления сока и расчета процентной доли сахара из полученного значения. С увеличением процентного содержания сахара в соке линейно возрастает его показатель преломления, а значит, его значение можно однозначно связать со значением концентрации сахара в соке. Таким образом, по измеренному на рефрактометре значению показателя преломления можно определить количество сахара в соке. Этот метод можно

усовершенствовать, благодаря использованию ФКВ, которые позволяют определять показатель преломления без использования рефрактометра.

Как уже было сказано, сахар в натуральном соке представлен в виде глюкозы и фруктозы. Показатель преломления водных растворов этих веществ, а также сахарозы, при концентрациях на уровне 0–20% изменяются линейно при увеличении или уменьшении концентрации сахара. Согласно [14], удельный инкремент рефракции (a) для углеводов равен 0.00143, а показатель преломления (n) раствора углевода можно вычислить по формуле

$$n = n_g + aC, \quad (1)$$

где n_g – показатель преломления воды при 25 °С, C – концентрация углевода, мг/мл. Так как значение удельного инкремента рефракции для растворов глюкозы, фруктозы и сахарозы одинаково, в качестве модельной жидкости для калибровки метода по концентрациям сахара удобно использовать готовые водные растворы глюкозы с известным значением концентрации.

Эксперименты проводились на модельных растворах глюкозы с концентрациями от 0 до 40%, в качестве буферного раствора использовалась дистиллированная вода. На рис. 2 представлена теоретическая зависимость показателя преломления водного раствора глюкозы от концентрации раствора, а также приведены значения показателей преломления приготовленных растворов, измеренные с помощью рефрактометра AtagoPAL-RI на длине волны 589 нм.

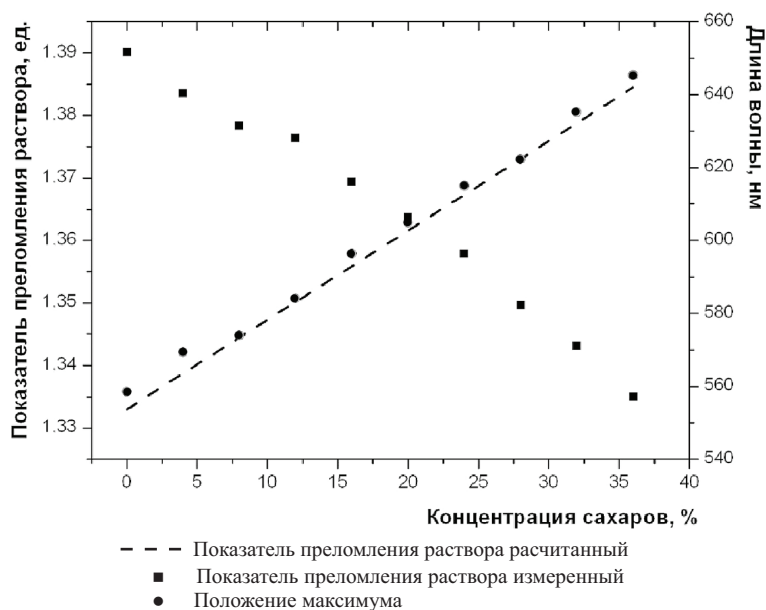


Рис. 2. Зависимости показателя преломления водного раствора глюкозы от концентрации раствора и смещения локального максимума от показателя преломления раствора и концентрации в нем сахаров



Применение ФКВ не требует использования рефрактометра для определения показателя преломления жидкости. Рефрактометрический метод в данном случае реализуется посредством оценки смещения максимумов интенсивности в спектре пропускания ФКВ при изменении показателя преломления исследуемой жидкости, заполняющей полую сердцевину волновода.

Для идентичных образцов волноводов с диаметром полой сердцевины 250 мкм, длиной 50 мм, заполненных растворами с различным содержанием глюкозы, были получены спектры пропускания.

С увеличением количества сахара в растворе меняется его показатель преломления, что ведет

к изменению условий формирования фотонных запрещенных зон. Количество сахара в растворе можно оценить по положению максимума пропускания, приходящегося на область длин волн от 570 до 630 нм. Чем больше его концентрация, тем более короткой длине волны соответствует данный максимум пропускания. По результатам серии экспериментов была построена экспериментальная зависимость положения данного максимума пропускания от концентрации сахара в растворе, которая представлена на рис. 3. Для каждого раствора выполнялось три контрольных измерения с целью определения относительной погрешности результатов эксперимента, которая на данном этапе составила 5.4%.

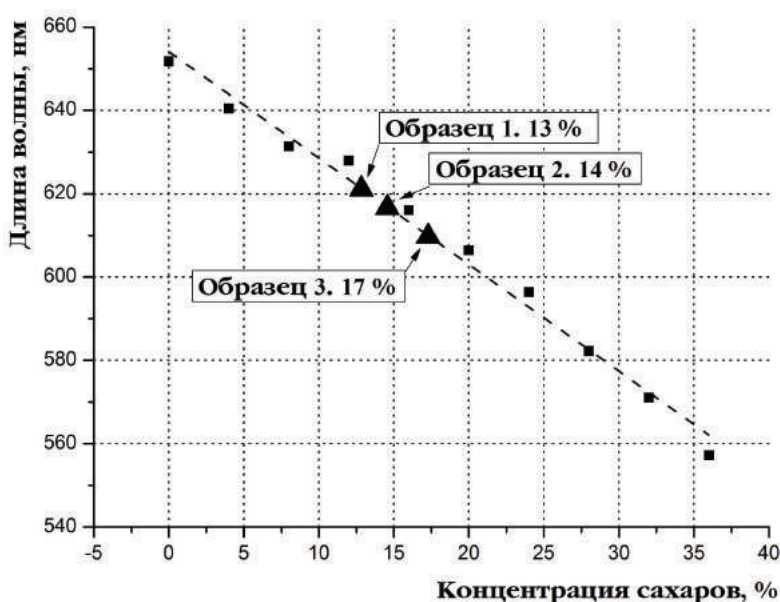


Рис. 3. Зависимость положения локального максимума интенсивности в спектре пропускания образцов ФКВ от концентрации сахаров в растворе. Треугольниками отмечены экспериментально полученные значения содержания сахаров для образцов яблочного сока разных производителей

Содержание сахара в натуральных фруктовых соках довольно высокое, в частности для яблочного сока оно составляет 7%, что регламентировано ГОСТ [15–19]. Однако зачастую производители завышают это значение или используют разного рода сахарозаменители и подсластители. Это сильно влияет на показатель преломления сока, следовательно, может быть выявлено с использованием ФКВ.

Была поставлена серия экспериментов, направленная на изучение спектров пропускания ФКВ, заполненных яблочным соком различных производителей. На рис. 4, а представлены некоторые из полученных спектров. Видно, что для различных образцов положение третьего

локального максимума пропускания (более подробно показано на рис. 4, б) не совпадает, что свидетельствует о разном показателе преломления образцов, а значит, и о разном процентном содержании сахара в них. Можно нанести значения положения этого локального максимума на описанную ранее калибровочную кривую для определения показателя преломления или же, что удобнее, сразу на калибровочную кривую, представляющую зависимость положения локального максимума от процентного содержания глюкозы (см. рис. 3). Видно, что содержание сахара в этих образцах составляет 13, 14 и 17%, что не соответствует требованиям ГОСТ [15–19].

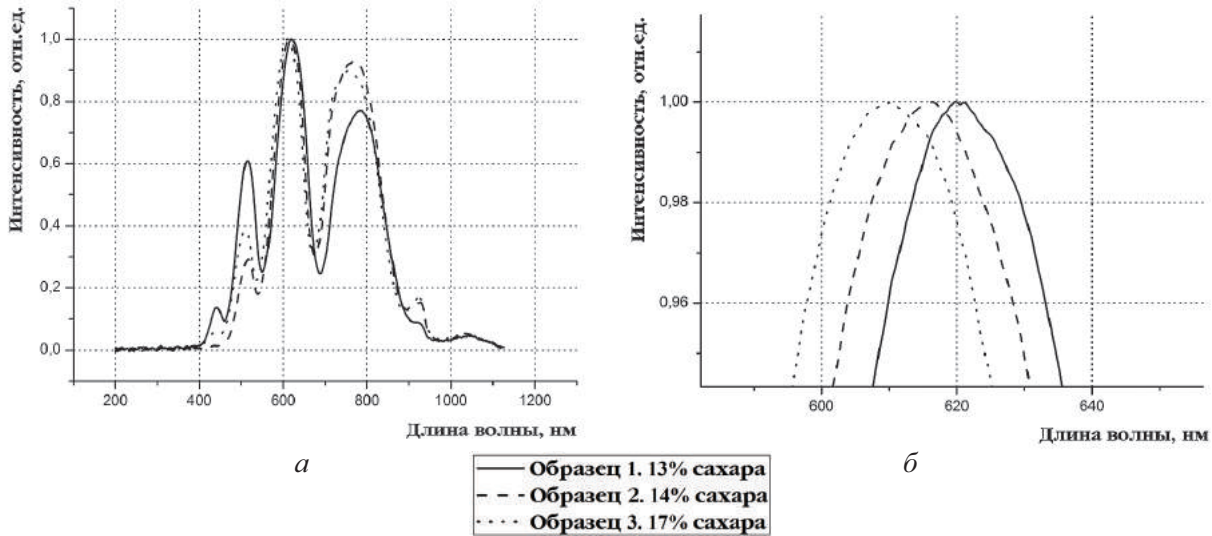


Рис. 4. Спектры пропускания ФКВ, заполненных образцами яблочного сока с различным содержанием сахаров (13, 14 и 17% соответственно) (а). Спектры нормированы на значение интенсивности в максимуме, не попадающем в область поглощения раствора (620 нм); Справа показан (б) увеличенный фрагмент графика

При изготовлении сокодержающих напитков, а также напитков, предназначенных для больных диабетом, для придания сладкого вкуса используются разного рода подсластители. В таких веществах отсутствует глюкозный фрагмент, и они в несколько сот раз слаще сахарозы. Наиболее известные натуральные подсластители – тауматин (Е957) и стевиозид (Е960), а также синтетические подсластители «нового» поколения – аспартам (Е951) и ацесульфам К (Е950) [15]. Тем не менее, ни один из подсластителей не обладает теми же органолептическими характеристиками, что и натуральный сахар, поэтому при производстве напитков используются смеси подсластителей. Правильно подобранная смесь по вкусовым качествам будет неотличима от сахара.

Одним из наиболее популярных и экономичных подсластителей является смесь цикламата (Е952) и сахарина (Е954). Они относятся к «старому» поколению подсластителей. Коэффициент сладости каждого равен 30 и 450–550 соответственно [15], коэффициент сладости для смеси этих подсластителей равен 120–210 [20].

При замене сахара на подсластитель в производстве напитков руководствуются следующей формулой для определения необходимого количества подсластителя:

$$\Pi = C/K_{\text{сл}}, \quad (2)$$

где Π – необходимое количество подсластителя, C – количество заменяемого сахара, кг, $K_{\text{сл}}$ – коэффициент сладости подсластителя.

Однако такая замена сахара на подсластитель при производстве фруктовых соков считается

фальсификацией [15–19]. Очевидно, что растворы с подсластителями имеют меньший показатель преломления, чем растворы глюкозы, что связано с их существенно меньшей концентрацией.

Сравним показатель преломления воды 7%-ного раствора глюкозы и соответствующего ему по профилю сладости 0.058%-ного водного раствора смесового подсластителя (цикламат и сахарин). Для раствора глюкозы он составляет 1.3534 для $t = 25^\circ\text{C}$, а для воды и раствора с подсластителем практически одинаков – 1.3329 и 1.3330 соответственно.

Также в ходе экспериментов был измерен удельный инкремент рефракции для данного смесового подсластителя. Для этого было получено значение показателя преломления для растворов смесового подсластителя разных концентраций: 0.1, 0.5 и 1 мг/мл. Далее была построена зависимость показателя преломления от концентрации. Тангенс угла наклона полученной линейной зависимости равен удельному инкременту рефракции для данного смесового подсластителя, он оказался равен 0.00145. Для глюкозы, сахарозы и фруктозы он, как уже было сказано, равен 0.00143. Таким образом, значение удельного инкремента показателя преломления для смесового подсластителя близок к значению инкремента для глюкозы, однако их одинаковые по профилю сладости растворы различны по значению показателя преломления, что связано с меньшей концентрацией подсластителя по сравнению с концентрацией глюкозы.

На рис. 5 показаны спектры пропускания образцов ФКВ с диаметром полой сердцевинки

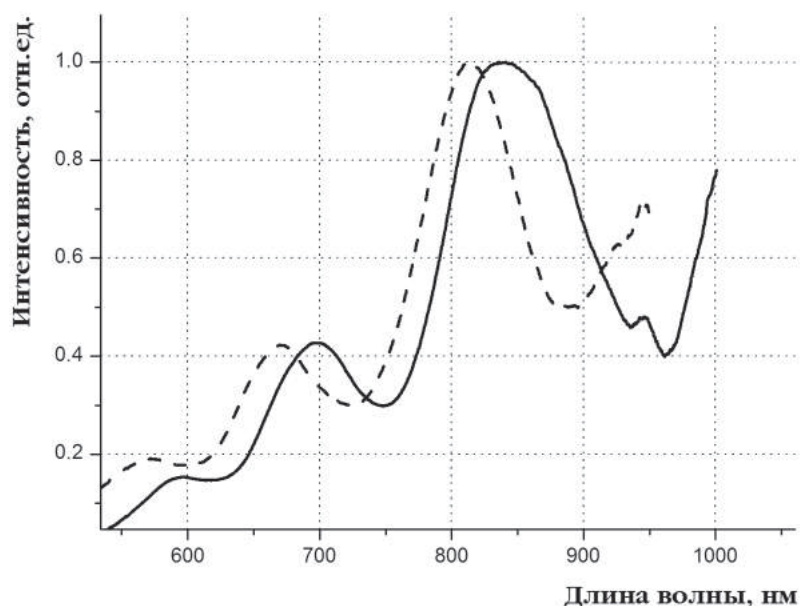


Рис. 5. Спектры пропускания ФКВ, заполненных натуральным апельсиновым соком (---) и сокосодержащим апельсиновым напитком (—), в составе которого присутствует искусственный подсластитель

284 мкм, заполненных разными видами напитков: натуральным апельсиновым соком и сокосодержащим напитком, содержащим искусственный подсластитель. Для последнего можно видеть смещение максимумов пропускания в сторону больших длин волн, что говорит о более низком показателе преломления.

По спектрам пропускания ФКВ помимо содержания сахара можно также оценивать содержание витаминов, железа, йода и других веществ, поглощающих свет в видимом диапазоне. Причем их наличие в анализируемом продукте никак не сказывается на точности вышеописанного метода определения в нем концентрации сахара. Это связано с тем, что разные вещества оказывают совершенно определенное влияние на спектр пропускания ФКВ.

Выводы

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о возможности использования фотонно-кристаллических волноводов с поллой сердцевиной для качественного и количественного анализа продуктов питания. ФКВ имеют ряд существенных преимуществ, а именно возможность получения одновременной информации о поглощении исследуемого вещества и его показателе преломления на ряде длин волн, малый объем исследуемого продукта, малое время отклика. Все это позволит упростить и ускорить существующие лабораторные анализы и тесты.

Список литературы

1. Левшин Л. В., Салецкий А. М. Оптические методы исследования молекулярных систем // Молекулярная спектроскопия. М., 1994. 320 с.
2. Барсуков В. И. Атомный спектральный анализ. М., 2005. 132 с.
3. Зайдель А. Н., Островская В. Г., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. М., 1972. 376 с.
4. Zheltikov A. M. Microstructure Fibers in Biophotonics // Handbook of Biophotonics : in 2 vol. / eds. J. Popp, V. Tuchin, A. Chiou, S. H. Heinemann. Photonics for Health Care. Vol. 2. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2011. P. 77–103.
5. Скибина Ю. С., Тучин В. В., Белоглазов В. И., Штейнмаер Г., Бетге Й. Л., Ведель Р., Лангхофф Н. Фотонно-кристаллические волноводы в биомедицинских исследованиях (обзор) // Квантовая электроника. 2011. Т. 41(4). С. 284–301.
6. Konorov S. O., Zheltikov A., Scalora M. Photonic-crystal fiber as a multifunctional optical sensor and sample collector // Optics Express. 2005. Vol. 13(9). P. 3454–3459.
7. Тучин В. В., Скибина Ю. С., Белоглазов В. И., Чайников М. В., Скибина Н. Б., Михайлова Н. А., Жестков П. М., Силохин И. Ю. Сенсорные свойства фотонно-кристаллического волновода с поллой сердцевиной // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34(15). С. 63–69.
8. Bosch M. E., Sánchez A. J. R., Sánchez Rojas F., Bosch Ojeda C. Recent Development in Optical Fiber Biosensors // Sensors. 2007. Vol. 7. P. 797–859.
9. Малинин А. В., Скибина Ю. С., Тучин В. В., Чайников М. В., Белоглазов В. И., Силохин И. Ю., Занишевская А. А., Дубровский В. А., Долмашкин А. А. Применение фотонно-кристаллических волноводов с поллой



- сердцевинной в качестве биологических сенсоров // Квантовая электроника. 2011. Т. 41(4). С. 284–301.
10. Малинин А. В., Скибина Ю. С., Михайлова Н. А., Силохин И. Ю., Чайников М. В. Биологический сенсор на базе фотонно-кристаллического световода с полой сердцевинной // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36(8). С. 33–38.
 11. Skivesen N., Têtu A., Kristensen M., Kjems J., Frandsen L. H., Borel P. I. Photonic-crystal waveguide biosensor // Optics Express. 2007. Vol. 15(6). P. 3169–3176.
 12. Желтиков А. М. Нелинейная оптика микроструктурированных волокон // УФН. 2004. Т. 174, № 1. С. 73–105.
 13. Markowski J., Baron A., Mieszczakowska M., Plocharski W. Chemical composition of French and Polish cloudy apple juices // J. of Horticultural Science & Biotechnology. 2009. ISAFRUIT Special Issue. P. 68–74.
 14. Методы общей бактериологии : в 3 т. / под ред. Ф. Герхардта и др. М., 1984. Т. 3. 264 с.
 15. Сарафанова Л. А. Применение пищевых добавок в индустрии напитков. СПб., 2007. 240 с.
 16. Домашнее приготовление вин. Коктейли. URL: <http://vinum.narod.ru/wine7.htm> (дата обращения: 09.12.2011).
 17. ГОСТ Р 52186–2003. Консервы. Соки фруктовые восстановленные. Технические условия. – Введ. 2002–01–01. М. : Изд-во стандартов, 2001. – IV, 27 с. : ил. ; 29 см.
 18. ГОСТ Р 52184–2003. Консервы. Соки фруктовые прямого отжима. Технические условия. Введ. 2002–01–01. М. : Изд-во стандартов, 2001. – IV, 27 с. : ил. ; 29 см.
 19. ГОСТ Р 52474–2005. Консервы. Соки, нектары и коктейли для питания детей раннего возраста. Технические условия. Введ. 2002–01–01. М. : Изд-во стандартов, 2001. – IV, 27 с. : ил. ; 29 см.
 20. World market. Ингридиенты для пищевой промышленности. URL: <http://www.wm-ingredients.com/ru/products/sweeteners/> (дата обращения: 09.12.2011).

УДК 621.372.825

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЗАМЕДЛЯЮЩИЕ СИСТЕМЫ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛЯ ЛБВ

Н. А. Бушуев^{1,2}, М. В. Давидович², П. А. Шиловский²

¹ОАО НПП «Алмаз», Саратов

²Саратовский государственный университет

E-mail: davidovichmv@info.sgu.ru



В работе представлен обзор возможных перспективных замедляющих систем терагерцового диапазона для ЛБВ, рассмотрены методы их анализа и приведен ряд численных результатов моделирования.

Ключевые слова: замедляющие системы, дисперсия, периодические структуры, функции Грина, интегральные уравнения, лампа бегущей волны.

The Perspective Slow-wave Systems of Terahertz Band for TWT

N. A. Bushuev, M. V. Davidovich, P. A. Shilovski

In this paper the review of terahertz perspective slow-wave systems is presented for TWT.

The methods of modeling have been considered and some numerical results are presented.

Key words: slow-wave systems, dispersion, periodic structures, Green's functions, integral equations, travelling wave tube.

Введение

Освоение терагерцового диапазона (ТГД) связано с проблемой создания для него генераторов и широкополосных усилителей с высококачественными параметрами. Системы в рассматриваемом

диапазоне занимают промежуточное положение между радиофизическими (СВЧ) структурами (устройствами) и оптическими структурами. ТГД захватывает миллиметровую и субмиллиметровую область длин волн в низкочастотной части и инфракрасный – в верхней части. Это обуславливает трудности создания терагерцовых систем. В данной работе рассмотрены замедляющие системы (ЗС) для широкополосных ЛБВ миллиметрового и терагерцового диапазонов, позволяющие получать усилители в этих диапазонах с приемлемыми параметрами. ТГД характеризуется малыми размерами ЗС, при этом с увеличением частоты сильно растут потери, а с уменьшением длины волны скин-эффект становится все более аномальным. В низкочастотной части ИК диапазона скин-эффект может снова стать нормальным, но на очень высоких частотах (в инфракрасном и оптическом диапазонах) ток смещения становится сравнимым с током проводимости, и поле начинает хорошо проникать в проводники. Здесь скин-эффект слабый – поле сильно проникает в металл на длине порядка длины волны, а сам металл описывается



как плазма носителей. Данная область частот соответствует плазмонике. Плазмонные устройства обладают существенными потерями, поэтому для ЗС важен переход на диэлектрические структуры с малыми потерями.

В широкополосных ЛБВ наилучшими являются спиральные ЗС. Однако в рассматриваемых диапазонах создание таких ЗС ограничено технологическими возможностями и физическими принципами. Это относится к штыревым ЗС, ЗС типа «кольцо-стержень» и т.п. ЗС типа «петляющие волноводы» не обладают нужной широкополосностью и достаточным сопротивлением связи. Все сказанное обуславливает интерес к ЗС, обладающим, с одной стороны, достаточной широкополосностью, а с другой – приемлемым сопротивлением связи. Еще один важный аспект этих ЗС – технологичность изготовления. К таким ЗС принадлежат различные конфигурации типа «гребенки» и «меандровые линии». Именно подобные структуры и рассмотрены в работе. Анализируются подходы к их моделированию, приводятся возможные достижимые характеристики. Методом функций Грина (ФГ) и интегральных уравнений рассмотрены ЗС типа «диэлектрическая гребенка с металлизацией», типа «меандр». Также на основе метода частичных областей (МЧО) анализируются собственно гребенки (диэлектрик заменен идеальным металлом), при этом решение получено двумя методами соответственно при двух типах разбиения на частичные области. Для одного из методов удалось получить замкнутые соотношения для дисперсии, что легко позволяет анализировать потери.

1. ЗС типа гребенка на диэлектрике

ЗС типа «гребенка» обычно рассматривают в двумерном приближении, считая размер в поперечном направлении бесконечным, а поля от поперечной координаты не зависящими [1–11]. При этом для моделирования, как правило, используется МЧО (метод сшивания), для которого удобно рассматривать ЗС с бесконечно тонким гребнем [1–5], при этом квазистатическое приближение дает достаточно простые формулы, пригодные для основной дисперсионной ветви [1]. Анализ ЗС типа «гребенка» с ламелями конечной толщины (рис. 1, 2) также обычно основан на методе МЧО и приведен в ряде работ [6, 7]. Для миллиметрового и терагерцового диапазонов перспективна ЗС в виде нанесения (напыления) металлического слоя на гребен-

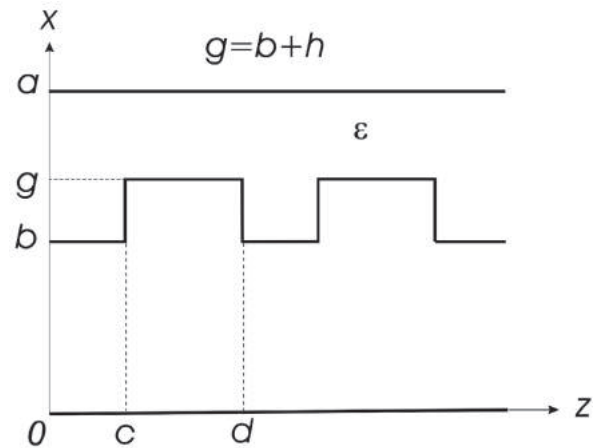


Рис. 1. Конфигурация ЗС типа «диэлектрическая гребенка с металлизацией» в экране

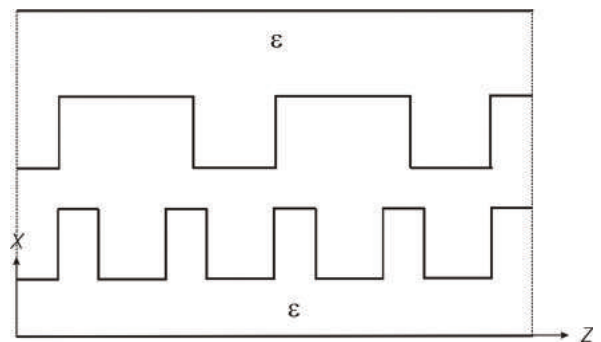


Рис. 2. Конфигурация ЗС типа «двойная сдвинутая гребенка» с кратными периодами на диэлектрических гребенчатых подложках в экране

чатый диэлектрик. Такая ЗС перспективна для приборов миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов: 1) ее дисперсия почти линейная, а замедление близко к постоянному в широкой полосе ввиду влияния диэлектрика; 2) диэлектрик полностью покрыт металлом, что препятствует оседанию на него тока; 3) сопротивление связи можно варьировать в широких пределах. При этом диэлектрик выполняет роль крепления для металлического проводника и создает дополнительное замедление, увеличивая рабочую полосу. ЗС не имеет низкочастотной отсечки и удобна для приборов с широкими ленточными пучками. Возможно выполнение симметричных и несимметричных гребенок, причем сдвиг и уменьшение периода одной из них в целое число раз позволяет управлять дисперсией и сопротивлением связи. Отличие от обычной гребенки с конечной толщиной гребня заключается в том, что в последней область с диэлектриком (выше гребней) не рассматривается, т.е. линия двухпро-



водная, тогда как конфигурация на рис. 1 соответствует трехпроводной периодической линии. Возбудить такую ЗС можно коаксиальной линией, подсоединяя экран последней к двум экранам ЗС (при $x = 0$ и $x = a$), а центральный провод – к металлизации на диэлектрике. Соответственно имеем периодический двухпроводный волновод. Можно рассматривать и симметричный случай такой ЗС, когда в плоскости $x = 0$ находится магнитная стенка, а также и две сдвинутые гребенки. Изменение дисперсии и сопротивления связи в этой ЗС дополнительно осуществляется изменением толщины гребня c и сдвигом. Наличие поля выше гребня предполагает, что по гребню течет поверхностный ток, который и создает поле по обе стороны.

В данной работе для анализа ЗС типа «диэлектрическая гребенка с металлизацией» (рис. 1, 2) предлагается метод периодических ФГ [12], приводящий к интегральному уравнению для поверхностной плотности тока, текущей по изгибающемуся проводнику. Частичное диэлектрическое заполнение приводит к необходимости решать объемно-поверхностные интегральные уравнения (ИУ) [12]. Чтобы избежать этого и получить простую модель, диэлектрическое заполнение учтено путем введения эффективной диэлектрической проницаемости в указанные ФГ. ДУ получено в приближении волны тока, бегущей со скоростью света в частично заполненной диэлектриком структуре вдоль изгиба-

ющейся поверхности проводника. Такое приближение, например, для спиральной ЗС, дает весьма хорошие и точные результаты в широком диапазоне частот [13]. Использование данного приближения позволило получить замкнутое ДУ, имеющее вид явного функционального соотношения $f(k_0, k_2) = 0$, связывающего волновое число k_0 и постоянную распространения k_2 . Использовано двумерное приближение. Реально ЗС выполняются в экране с конечным поперечным сечением. Если экран прямоугольный, имеем периодическую ФГ, построенную на основе периодического продолжения ФГ прямоугольного волновода (ПВ) [12, 14]. Такая трехмерная задача существенно усложняет алгоритм, поскольку необходимо учитывать вариации полей и тока по второй поперечной координате (растет число базисных функций) и ФГ представляется трехмерным рядом.

2. Дисперсия гребенки на диэлектрике

В структурах с координатными границами вектор-потенциалы в прямоугольной системе координат выражаются через тензорные диагональные тензорные ФГ, диагональные компоненты которых соответствуют задачам об ориентации точечных диполей вдоль каждой из осей [14]. Такая диагональная ФГ для электрического вектор-потенциала для двумерной задачи о бесконечно широкой гребенчатой структуре (см. рис. 1) имеет компоненты:

$$G_{xx}(x, z | x', z') = \frac{2}{ad} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\cos(k_{xn}x) \cos(k_{ym}x') \exp(-jk_{zm}(z-z'))}{(1 + \delta_{n0})(k_{xn}^2 + k_{zm}^2 - k_0^2 \epsilon_{ef})}, \quad (1)$$

$$G_{zz}(x, z | x', z') = \frac{2}{ad} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\sin(k_{xn}x) \sin(k_{ym}x') \exp(-jk_{zm}(z-z'))}{k_{xn}^2 + k_{zm}^2 - k_0^2 \epsilon_{ef}}. \quad (2)$$

Здесь $k_{xn} = n\pi/a$, $k_{ym} = k_z + 2m\pi/d$, d – период. Соотношения (1) и (2) справедливы для любой плотности тока в структуре, равномерно заполненной средой с проницаемостью ϵ_{ef} . При наличии конечного прямоугольного экрана тензорная ФГ имеет три диагональные компоненты [12, 14], которые выражаются через трехмерные ряды типа (1), (2). Строгое решение задачи для конфигурации рис. 1 с металлизированной гребенчатой поверхностью диэлектрика предполагает учет поверхностной плотности тока на ней, а также и объемных токов поляризации в диэлектрике. Тогда удобно ФГ взять для вакуума (т.е. поло-

жить $\epsilon_{ef} = 1$), а диэлектрик учесть как объемные токи поляризации: $j\omega\epsilon_0(\epsilon - 1)E$. Решение такого объемно-поверхностного ИУ весьма затруднительно из-за большой размерности задачи. Отметим, что в обычной ЗС типа «гребенка» поле в области выше меандровой линии не рассматривается, т.е. область диэлектрика за ней заменяется идеальным металлом. В реальной конструкции, соответствующей рис. 1, ширина металлической поверхности большая, но конечная, а вся конструкция помещена в экран, нижняя и верхняя поверхность которого и приведены на рисунке. При этом для основной симметричной



по у моды можно не учитывать зависимости от этой координаты. На низких частотах дисперсия такой ЗС соответствует дисперсии двухпроводной линии с частичным диэлектрическим заполнением, т.е. низкочастотной отсечки нет. При этом продольная периодичность почти не сказывается, $n = \sqrt{\epsilon_{ef}(\omega)}$ есть замедление, а эффективная диэлектрическая проницаемость близка к статическому значению и слабо зависит

от частоты. На высоких частотах (при длинах волн, сравнимых с периодом) сказывается дисперсия, связанная с периодичностью ЗС.

В случае рассмотренного неравномерного заполнения удобно положить

$$\epsilon_{ef} = 1 + (\epsilon - 1)(hc + (a - b - h)d) / ad$$

и обозначить $k = k_0 \sqrt{\epsilon_{ef}}$, считая эффективную проницаемость частотонезависимой. Тогда компоненты вектор-потенциала определены так:

$$A_x = \int_S G_{xx}(x, z | x', z') J_x(x', z') dx' dz', \quad A_z = \int_S G_{zz}(x, z | x', z') J_z(x', z') dx' dz'. \quad (3)$$

Зададим ток в виде бегущей волны с учетом фазовых набегов:

$$\begin{aligned} J_z &= \delta(x - b) \exp(-jkz) \equiv \delta(x - b) I_z(z), \quad 0 \leq z \leq c, \\ J_x &= \delta(z - c) \exp(-jk(x - b) - jkc) \equiv \delta(z - c) I_x(x), \quad b \leq x \leq g, \\ J_z &= \delta(x - b - h) \exp(-jk(z - c) - jk(c + h)) \equiv \delta(x - b - h) I_z(z), \quad c \leq z \leq d, \\ J_x &= \delta(z - d) \exp(jk(x - b - h) - jk(h + d)) \equiv \delta(z - d) I_x(x), \quad b \leq x \leq g. \end{aligned}$$

Компоненты электрического поля вычисляются по стандартным формулам:

$$E_x = \frac{(\partial_{xx}^2 + k_0^2 \epsilon_{ef}) A_x + \partial_{zx}^2 A_z}{j\omega \epsilon_0 \epsilon_{ef}}, \quad (4)$$

$$E_z = \frac{(\partial_{zz}^2 + k_0^2 \epsilon_{ef}) A_z + \partial_{zx}^2 A_x}{j\omega \epsilon_0 \epsilon_{ef}}, \quad (5)$$

где

$$A_x = \int_b^{b+h} G_{xx}(x, z | x', c) I_x(x') dx' + \int_b^{b+h} G_{xx}(x, z | x', d) I_x(x') dx', \quad (6)$$

$$A_z = \int_0^c G_{zz}(x, z | b, z') I_x(z') dz' + \int_c^d G_{zz}(x, z | b + h, z') I_z(z') dz'. \quad (7)$$

С учетом (6), (7) имеем выражения для компонент потенциала

$$A_x = \frac{2}{ad} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\cos(k_{xn} x) \exp(-jk_{zm} z)}{(1 + \delta_{n0}) [k_{xn}^2 + k_{zm}^2 - k_0^2 \epsilon_{ef}]} f_{nm}(k, k_z), \quad (8)$$

$$A_z = \frac{2}{ad} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\sin(k_{xn} x) \exp(-jk_{zm} z)}{k_{xn}^2 + k_{zm}^2 - k_0^2 \epsilon_{ef}} g_{nm}(k, k_z), \quad (9)$$

где введены функции

$$g(k, c) = \frac{\exp(jkc) - 1}{jk},$$

$$f(k_{xn}, k, b, h) = \frac{1}{2} [\exp(jk_{xn} b) g(k_{xn} - k, h) + \exp(-jk_{xn} b) g(-k_{xn} - k, h)], \quad (10)$$

$$f_{nm}(k, k_z) = \exp(j(k_{zm} - k)c) f(k_{xn}, k, b, h) + \exp(j(k_{zm} - k)d - jkh) f(k_{xn}, -k, b + h, h),$$

$$g_{nm}(k, k_z) = \sin(k_{xn} b) g(k_{zm} - k, c) + \exp(-jk(c + h)) \sin(k_{xn}(b + h)) g(k_{zm} - k, d - c).$$



Для второй функции также можно написать

$$\begin{aligned} f(k_{xn}, k, b, h) &= \int_0^h \cos(k_{xn}(x+b)) \exp(-jkx) dx = \\ &= \int_0^h [\cos(k_{xn}x)\cos(k_{xn}b) - \sin(k_{xn}x)\sin(k_{xn}b)] \exp(-jkx) dx = \\ &= \cos(k_{xn}b) \frac{\exp(-jkx)}{k_{xn} - k^2} [-jk \cos(k_{xn}x) + k_{xn} \sin(k_{xn}x)]_0^h - \\ &- \sin(k_{xn}b) \frac{\exp(-jkx)}{k_{xn} - k^2} [-jk \sin(k_{xn}x) - k_{xn} \cos(k_{xn}x)]_0^h. \end{aligned}$$

Вычисляем компоненты полей:

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{(\partial_{xx}^2 + k_0^2 \epsilon_{ef}) A_x + \partial_{xz}^2 A_z}{j\omega \epsilon_0 \epsilon_{ef}} = \\ &= \frac{2}{ad} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{[(k_0^2 \epsilon_{ef} - k_{xn}^2) f_{nm}(k, k_z) - jk_{xn} k_{zm} g_{nm}(k, k_z)] \cos(k_{xn}x) \exp(-jk_{zm}z)}{j\omega \epsilon_0 \epsilon_{ef} (1 + \delta_{n0}) [k_{xn}^2 + k_{zm}^2 - k_0^2 \epsilon_{ef}]}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} E_z &= \frac{(\partial_{zz}^2 + k_0^2 \epsilon_{ef}) A_z + \partial_{zx}^2 A_x}{j\omega \epsilon_0 \epsilon_{ef}} = \\ &= \frac{2}{ad} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{[(k_0^2 \epsilon_{ef} - k_{zm}^2) g_{nm}(k, k_z) + jk_{zm} k_{xn} f_{nm}(k, k_z)] \sin(k_{xn}x) \exp(-jk_{zm}z)}{k_{xn}^2 + k_{zm}^2 - k_0^2 \epsilon_{ef}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Теперь наша задача – проинтегрировать компоненты полей с сопряженными значениями тока и приравнять интеграл нулю:

$$\int_0^c E_z(b, z) I_z^*(z) dz + \int_c^d E_z(b+h, z) I_z^*(z) dz + \int_b^{b+h} E_x(x, c) I_x^*(z) dx + \int_b^{b+h} E_x(x, d) I_x^*(z) dx = 0. \quad (13)$$

Собственно это соотношение и дает нам дисперсионное уравнение (ДУ). В явной форме оно имеет вид

$$I_{z1}(k_0, k_z) + I_{z2}(k_0, k_z) + I_{x1}(k_0, k_z) + I_{x2}(k_0, k_z) = 0,$$

где обозначены интегралы в соотношении (13). Эти интегралы имеют вид

$$I_{z1} = \int_0^c E_z(b, z) I_z^*(z) dz = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_{zmn} \sin(k_{xn}b) g(k - k_{zm}, c),$$

$$I_{z2} = \int_c^d E_z(b+h, z) I_z^*(z) dz = \exp(jkh) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_{xmn} \sin(k_{xn}g) [g(k - k_{zm}, d) - g(k - k_{zm}, c)],$$

$$I_{x1} = \int_b^{b+h} E_x(x, c) I_x^*(z) dx = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_{xmn} \frac{g(k + k_{xn}, g) - g(k + k_{xn}, b) + g(k - k_{xn}, g) - g(k - k_{xn}, b)}{2},$$

$$\begin{aligned} I_{x2} &= \int_b^{b+h} E_x(x, d) I_x^*(z) dx = \exp(2jkh) \exp(j(k - k_{zm})d) \exp(jkb) \times \\ &\times \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_{xmn} \frac{g(k_{xn} - k, g) - g(k_{xn} - k, b) + g(-k_{xn} - k, g) - g(-k_{xn} - k, b)}{2}. \end{aligned}$$



Здесь введены коэффициенты

$$E_{xmn} = \frac{2}{ad} \frac{[(k_0^2 \epsilon_{ef} - k_{xn}^2) f_{nm}(k, k_z) - j k_{xn} k_{zm} g_{nm}(k, k_z)]}{j \omega \epsilon_0 \epsilon_{ef} (1 + \delta_{n0}) [k_{xn}^2 + k_{zm}^2 - k_0^2 \epsilon_{ef}]},$$

$$E_{zmn} = \frac{2}{ad} \frac{[(k_0^2 \epsilon_{ef} - k_{zm}^2) g_{nm}(k, k_z) + j k_{zm} k_{xn} f_{nm}(k, k_z)]}{k_{xn}^2 + k_{zm}^2 - k_0^2 \epsilon_{ef}},$$

т.е. фактически это коэффициенты в разложениях полей в виде

$$E_x = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_{xmn} \cos(k_{xn} x) \exp(-j k_{zm} z), \quad E_z = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_{zmn} \sin(k_{xn} x) \exp(-j k_{zm} z). \quad (14)$$

3. Метод частичных областей для гребенки

Сначала рассмотрим МЧО для гребенки, когда области 1 и 2 имеют соответственно вид $0 \leq x \leq b$ и $b \leq x \leq g$. Сдвинем начало коор-

динат по сравнению с рис. 1 на c и обозначим $l = d - c$. Поля с компонентой $E_z \neq 0$ можно выразить только через одну компоненту магнитного вектор-потенциала: $\mathbf{A}^m = \mathbf{y}_0 A_l(x, z)$, где

$$A_1(x, z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_{1m} \cos(k_{1xm} x) \exp(-j k_{zm} z), \quad A_2(x, z) = \sum_{m=0}^{\infty} A_{2m} \cos(k_{xm}(x - g)) \cos(k_{2zm} z), \quad (15)$$

и обозначено $k_{1xm} = \sqrt{k_0^2 - k_{zm}^2}$, $k_{xm} = \sqrt{k_0^2 - k_{2zm}^2}$, $k_{2zm} = m\pi/l$. Согласно (15) имеем выражения для полей:

$$H_{1y}(x, z) = -j \omega \epsilon_0 \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_{1m} \cos(k_{1xm} x) \exp(-j k_{zm} z),$$

$$H_{2y}(x, z) = -j \omega \epsilon_0 \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_{2m} \cos(k_{xm}(x - g)) \cos(k_{2zm} z),$$

$$E_{1z}(x, z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_{1m} k_{1xm} \sin(k_{1xm} x) \exp(-j k_{zm} z),$$

$$E_{2z}(x, z) = \sum_{m=0}^{\infty} A_{2m} k_{xm} \sin(k_{xm}(x - g)) \cos(k_{2zm} z).$$

Сшивание компонент E_z при $z = b$ приводит к соотношениям

$$A_{1m} = \frac{1}{dk_{1xm} \sin(k_{1xm} b)} \int_0^l E_z(z) \exp(j k_{zm} z) dz, \quad (16)$$

$$A_{2m} = \frac{-2}{dk_{xm} \sin(k_{xm} h) (1 + \delta_{m0})} \int_0^l E_z(z) \cos(k_{2zm} z) dz. \quad (17)$$

Сшивание же компонент H_y дает соотношение

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} [A_{1m} \cos(k_{1xm} b) \exp(-j k_{zm} z) - A_{2m} \cos(k_{xm} l) \cos(k_{2zm} z)] = 0. \quad (18)$$

При подстановке в него соотношений (16) и (17) оно дает интегральное уравнение (ИУ) относительно компоненты E_z :

$$\int_0^l K(z, z') E_z(z') dz' = 0, \quad (19)$$

$$\text{в котором ядро имеет вид } K(z, z') = \frac{1}{d} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[\frac{\exp(-j k_{zm}(z - z'))}{k_{1xm} \tan(k_{1xm} b)} + \frac{\cos(k_{2zm} z) \cos(k_{2zm} z')}{k_{xm} \tan(k_{xm} l)} \right]. \quad (20)$$



Если функция $E_z(z)$ есть точное решение ИУ (19), то ДУ имеет вид

$$D(k_0, k_z) = \int_0^l \int_0^l E_z^*(z) K(z, z') E_z(z') dz' dz = 0. \quad (21)$$

Если же это приближенное решение, то и ДУ является приближенным. В случае разложения

$$A_1(x, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \cos(\tilde{k}_{1xm} x) [\tilde{A}_{1m} \cos(\tilde{k}_{1zm} z) + \tilde{B}_{1m} \sin(\tilde{k}_{1zm} z)], \quad (22)$$

$$A_2(x, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \cos(\tilde{k}_{2xm} x) [\tilde{A}_{2m} \cos(\tilde{k}_{2zm} (z-l)) + \tilde{B}_{2m} \sin(\tilde{k}_{2zm} (z-l))], \quad (23)$$

где $\tilde{k}_{1xm} = m\pi/g$, $\tilde{k}_{2xm} = m\pi/b$, $\tilde{k}_{1zm} = \sqrt{k_0^2 - \tilde{k}_{1xm}^2}$, $\tilde{k}_{2zm} = \sqrt{k_0^2 - \tilde{k}_{2xm}^2}$. Имеем касательные к плоскостям сшивания поля:

$$H_{1y}(x, z) = -j\omega\epsilon_0 \sum_{m=0}^{\infty} \cos(\tilde{k}_{1xm} x) [\tilde{A}_{1m} \cos(\tilde{k}_{1zm} z) + \tilde{B}_{1m} \sin(\tilde{k}_{1zm} z)],$$

$$H_{2y}(x, z) = -j\omega\epsilon_0 \sum_{m=0}^{\infty} \cos(\tilde{k}_{2xm} x) [\tilde{A}_{2m} \cos(\tilde{k}_{2zm} (z-l)) + \tilde{B}_{2m} \sin(\tilde{k}_{2zm} (z-l))],$$

$$E_{1x}(x, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \tilde{k}_{1zm} \cos(\tilde{k}_{1xm} x) [\tilde{B}_{1m} \cos(\tilde{k}_{1zm} z) - \tilde{A}_{1m} \sin(\tilde{k}_{1zm} z)],$$

$$E_{2x}(x, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \tilde{k}_{2zm} \cos(\tilde{k}_{2xm} x) [\tilde{B}_{2m} \cos(\tilde{k}_{2zm} (z-l)) - \tilde{A}_{2m} \sin(\tilde{k}_{2zm} (z-l))].$$

Для вычисления сопротивления связи необходимы также компоненты

$$E_{1z}(x, z) = -\sum_{m=0}^{\infty} \tilde{k}_{1xm} \sin(\tilde{k}_{1xm} x) [\tilde{A}_{1m} \cos(\tilde{k}_{1zm} z) + \tilde{B}_{1m} \sin(\tilde{k}_{1zm} z)],$$

$$E_{2z}(x, z) = -\sum_{m=0}^{\infty} \tilde{k}_{2xm} \sin(\tilde{k}_{2xm} x) [\tilde{A}_{2m} \cos(\tilde{k}_{2zm} (z-l)) + \tilde{B}_{2m} \sin(\tilde{k}_{2zm} (z-l))].$$

Обозначим распределение x -компоненты электрического поля при $z = 0$ как $E_x(x)$. В силу симметрии и теоремы Флоке $E_x(x, d) = E_x(x) \exp(-jk_z d)$ и $E_x(x, l) = E_x(x) \exp(-jk_z l)$.

Поля $E_z(z)$ по базисным функциям условие экстремума функционала (21) приводит к тому, что ДУ есть детерминант.

Теперь рассмотрим МЧО для областей $0 \leq z < l$ и $l \leq z < d$. Тогда в ЧО поля выражаются через y -компоненту магнитного вектор-потенциала

Аналогичные соотношения имеют место для компоненты H_y . Сшивая электрическое поле при $z = 0$, $z = l$ и $z = d$, выразим неизвестные коэффициенты через интегралы от компоненты E_x :

$$\tilde{B}_{1m} = \frac{2}{(1 + \delta_{m0}) \tilde{k}_{1xm} g} \int_0^b E_x(x) \cos(\tilde{k}_{1xm} x) dx, \quad (24)$$

$$\tilde{B}_{2m} = \frac{2 \exp(-jk_z l)}{(1 + \delta_{m0}) \tilde{k}_{2xm} b} \int_0^b E_x(x) \cos(\tilde{k}_{2xm} x) dx, \quad (25)$$

$$\tilde{A}_{1m} = \tilde{B}_{1m} \cot(\tilde{k}_{1zm} l) - \frac{2 \exp(-jk_z l)}{(1 + \delta_{m0}) \tilde{k}_{1xm} g \sin(\tilde{k}_{1zm} l)} \int_0^b E_x(x) \cos(\tilde{k}_{1xm} x) dx, \quad (26)$$



$$\tilde{A}_{2m} = \tilde{B}_{2m} \cot(\tilde{k}_{2zm}c) - \frac{2 \exp(-jk_z d)}{(1 + \delta_{m0})\tilde{k}_{2xm}b \sin(\tilde{k}_{2zm}c)} \int_0^b E_x(x) \cos(\tilde{k}_{2xm}x) dx. \quad (27)$$

Теперь ДУ получается в виде двух уравнений путем сшивания компоненты магнитного поля при $z = l$ и $z = d$:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \cos(\tilde{k}_{1xm}x) [\tilde{A}_{1m} \cos(\tilde{k}_{1zm}l) + \tilde{B}_{1m} \sin(\tilde{k}_{1zm}l)] - \tilde{A}_{2m} \cos(\tilde{k}_{2xm}x) \right\} = 0, \quad (28)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \exp(-jk_z d) \tilde{A}_{1m} \cos(\tilde{k}_{1xm}x) - \cos(\tilde{k}_{2xm}x) [\tilde{A}_{2m} \cos(\tilde{k}_{2zm}c) + \tilde{B}_{2m} \sin(\tilde{k}_{2zm}c)] \right\} = 0. \quad (29)$$

Уравнение (28) можно записать в виде

$$\int_0^b [K_{10}(x, x') + \exp(-jk_z l) K_{11}(x, x') + \exp(-jk_z d) K_{12}(x, x')] E_x(x') dx' = 0, \quad (30)$$

а уравнение (29) соответственно как

$$\int_0^b [\exp(-jk_z d) K_{20}(x, x') + \exp(-jk_z(d+l)) K_{21}(x, x') + \exp(-jk_z l) K_{22}(x, x')] E_x(x') dx' = 0, \quad (31)$$

где введены следующие ядра:

$$\begin{aligned} K_{10}(x, x') &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2 \cos(\tilde{k}_{1xm}x) \cos(\tilde{k}_{1xm}x')}{(1 + \delta_{m0}) g k_{1xm} \sin(\tilde{k}_{1zm}l)}, \\ K_{11}(x, x') &= -2 \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{\cos(\tilde{k}_{1xm}x) \cos(\tilde{k}_{1xm}x')}{(1 + \delta_{m0}) \tilde{k}_{1xm} g \tan(\tilde{k}_{1zm}l)} + \frac{\cos(\tilde{k}_{2xm}x) \cos(\tilde{k}_{2xm}x')}{(1 + \delta_{m0}) \tilde{k}_{2xm} b \tan(\tilde{k}_{2zm}c)} \right], \\ K_{12}(x, x') &= - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2 \cos(\tilde{k}_{2xm}x) \cos(\tilde{k}_{2xm}x')}{(1 + \delta_{m0}) \tilde{k}_{2xm} b \sin(\tilde{k}_{2zm}c)}, \\ K_{20}(x, x') &= 2 \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{\cos(\tilde{k}_{1xm}x) \cos(\tilde{k}_{1xm}x')}{(1 + \delta_{m0}) g k_{1xm} \tan(\tilde{k}_{1zm}l)} + \frac{\cos(\tilde{k}_{2xm}x) \cos(\tilde{k}_{2xm}x')}{(1 + \delta_{m0}) b k_{2xm} \tan(\tilde{k}_{2zm}c)} \right], \\ K_{21}(x, x') &= - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2 \cos(\tilde{k}_{1xm}x) \cos(\tilde{k}_{1xm}x')}{(1 + \delta_{m0}) g k_{1xm} \tan(\tilde{k}_{1zm}l)}, \\ K_{22}(x, x') &= -2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2 \cos(\tilde{k}_{2xm}x) \cos(\tilde{k}_{2xm}x')}{(1 + \delta_{m0}) b k_{2xm} \sin(\tilde{k}_{2zm}c)}. \end{aligned} \quad (32)$$

Умножая соотношения (30), (31) на сопряженное значение поля E_z^* и интегрируя, получим уравнения

$$I_{10} + \exp(-jk_z l) I_{11} + \exp(-jk_z d) I_{12} = 0, \quad (33)$$

$$\exp(-jk_z d) I_{20} + \exp(-jk_z(d+l)) I_{21} + \exp(-jk_z l) I_{22} = 0. \quad (34)$$

Здесь индексы интегралов соответствуют индексам ядер, которые в них входят.

Обозначая теперь $X = \exp(-jk_z d)$, $Y = \exp(-jk_z l)$, имеем:

$$I_{10} + Y I_{11} + X I_{12} = 0, \quad X I_{20} + X Y I_{21} + Y I_{22} = 0. \quad (35)$$



Эти соотношения позволяют найти X и Y , следовательно, и k_z как явную функцию k_0 . На основе этого может быть получена не только дисперсия, но и потери. В частности,

$$X^2 I_{12} I_{21} + X [I_{12} I_{22} + I_{10} I_{21} - I_{20} I_{11}] + I_{10} I_{22} = 0. \quad (36)$$

Уравнение (35) имеет два корня соответственно двум ветвям дисперсионной характеристики. Находя их, получаем основное ДУ:

$$k_z = j \ln(X)/d. \quad (37)$$

Можно записать и такое ДУ:

$$k_z = j \ln(Y)/l. \quad (38)$$

Отсюда следует, что должно выполняться тождество $X^{l/d}/Y = 1$, подставляя в которое $Y = (-I_{10} + XI_{12})/I_{11}$ и значение X из (35), получаем функционал, которому удовлетворяет поле E_x при каждом значении частоты. Результаты расчета дисперсии гребенки на диэлектрике приведены на рис. 3–4. Модель позволяет рассчитывать системы без дисперсии: кривая 1 – плоскопараллельный волновод (ППВ) без диэлектрика, кривая 2 – ППВ с эффективным диэлектрическим заполнением $\epsilon_{ef} = 2$. Там же дан результат для металлической гребенки (кри-

вая 3). Видно, что при одинаковой конфигурации ЗС типа «диэлектрическая гребенка с металлизацией» более широкополосная, обладает лучшей линейностью и большим замедлением, поскольку дополнительное замедление $\sqrt{\epsilon_{ef}}$ не имеет дисперсии. Если рассматривать металлическую гребенку в прямоугольном экране, контактную с широкой стенкой и узкими стенками ПВ, образованного экраном, то такая ЗС имеет низкочастотную отсечку. Очевидно, дисперсия основной моды такой ЗС ширины w получается из дисперсии двумерной гребенки путем замены $k_0 \rightarrow \sqrt{k_0^2 - (\pi/w)^2}$. Если же контактов гребенки с боковыми экранами нет, то нет и низкочастотной отсечки.

4. Сопротивление связи

Сопротивление связи определяем согласно [1] в виде

$$R_c = \langle |E_z|^2 \rangle / (2k_z^2 \bar{P}_z). \quad (39)$$

Здесь величина

$$\langle |E_z|^2 \rangle = \frac{1}{td} \int_{b-t}^b \int_0^d E_z(x, z) E_z^*(x, z) dx dz \quad (40)$$

есть средний квадрат амплитуды компоненты

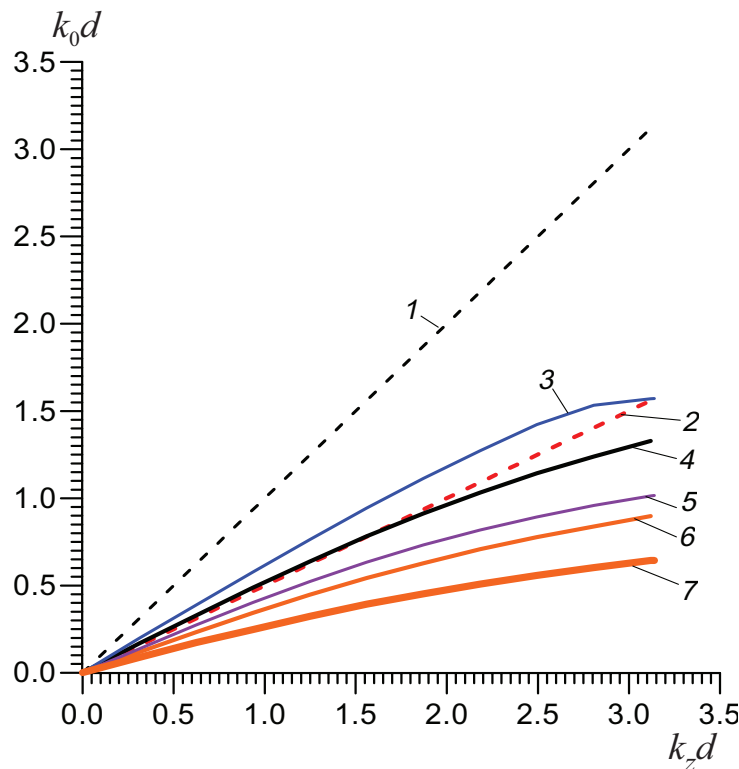


Рис. 3. Дисперсия ЗС рис.1 в зависимости от параметров

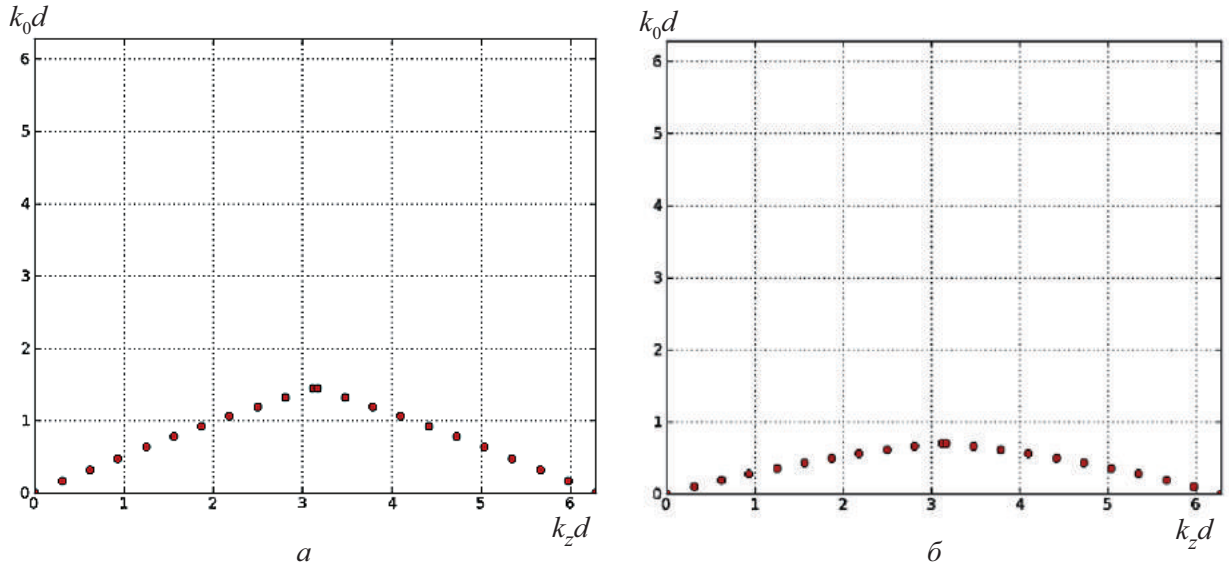


Рис. 4. Дисперсия ЗС рис. 1 для малой (а) и большой (б) высоты гребня при $c/a=0.1$, $d/a=0.2$, $\epsilon=4$: $b/a=0.5$, $h/a=0.3$ (а); $b/a=0.3$, $h/a=0.6$ (б)

электрического поля волны, взаимодействующей с электронным потоком и усредненный по нему, а \bar{P}_z – полная усредненная по периоду мощность, переносимая через поперечное сечение периоди-

ческого волновода. Величина t есть толщина пучка. Если считать, что ширина пучка w конечна, а плотность тока в нем J меняется в поперечном сечении, то следует записать

$$\langle |E_z|^2 \rangle = \frac{1}{Itwd} \int_{b-t-w/2}^b \int_{-w/2}^0 \int_0^d J(x, y) |E_z(x, z) E_z^*(x, z)| dx dy dz, \quad (41)$$

где I – полный ток пучка (т.е. интеграл от $|J|$ по сечению). Реально все структуры ЗС имеют конечное сечение и конечную переносимую мощность. Однако в двумерной модели сечение бесконечно и бесконечна мощность. Можно ввести мощность на единицу ширины:

$$\bar{P}_z = \frac{1}{2d} \int_0^a \int_0^d E_x(x, z) H_y^*(x, z) dx dz. \quad (42)$$

Заметим, что это мощность, усредненная по периоду ячейки. Соответственно все соотношения (39)–(42) должны применяться для конкретной моды периодического волновода. Этим мод бесконечное число и каждая мода содержит бесконечное число пространственных гармоник. Пересечение дисперсионной кривой электронного потока с дисперсионной кривой конкретной моды и определяет рабочую точку, т.е. величины k_0 и $k_z = k_z(k_0)$. Именно эти значения следует использовать при определении величин (39)–(42). Таким образом, задав частоту и определив соответствующую ей компоненту на дисперсионной ветви, можно определить величину (39). При подстановке в нее погонной мощности (42) ее

размерность будет Ом·м и она выполняет роль коэффициента связи. Соответственно вместо тока в уравнениях должен присутствовать погонный ток, имеющий размерность А/м, т.е. размерность поверхностного тока. Сопротивление (коэффициент) связи гребенки, как видно, зависит от многих факторов, включая и конфигурацию пучка, и может изменяться в широких пределах. Конфигурация рис. 01 с электрической стенкой при $x = 0$ достаточно неудачная, поскольку E_z вблизи экрана мало и стремится на нем к нулю. Поэтому симметричная ЗС с магнитной стенкой при $x = 0$ более перспективна. Расчет такой ЗС осуществляется по приведенным соотношениям путем соответствующих замен в ФГ синусов на косинусы и наоборот. Известно, распространяющаяся медленная мода в открытой гребенке носит поверхностный характер, т.е. ее поле экспоненциально затухает. Наличие экранов также приводит к спадающему полю по более сложному закону. Это приводит к необходимости использования широких ленточных пучков вблизи гребенки. Но для таких пучков велико токооседание. Для повышения сопротивления связи целесообразно делать



гребни высокими и узкими. В ЗС типа «двойная гребенка» удобно смещать одну из гребенок, что приводит к несимметричной конструкции. Такое смещение на полпериода позволяет существенно увеличить коэффициент связи. Другой подход – использование второй гребенки с кратным периодом, что изменяет дисперсию и может увеличить сопротивление связи. Недостаток гребенчатых ЗС состоит в том, что с ростом частоты волна прижимается к гребенке, уменьшая сопротивление связи и ухудшая широкополосность.

5. Меандровая линия в экране

Меандровая линия в прямоугольном экране также представляется перспективной ЗС для ЛБВ терагерцового диапазона. Диэлектрические крепления меандра к экрану не учитываем. Тогда модель ЗС строится на основе возбуждения полости экрана меандровым током с использованием периодических ФГ. Простейшая модель получается заданием линейного петляющей по меандру волны тока, бегущей со скоростью света. Дисперсионное уравнение следует из требования равенства нулю касательной к меандру компоненты электрического поля. Здесь использована тензорная периодическая ФГ в прямоугольном экране, т.е. периодически продолженная ФГ ПВ.

На основе описанного подхода произведен расчет дисперсии такой ЗС путем усреднения компоненты электрического поля вдоль меандра. Результаты приведены на рис. 5.

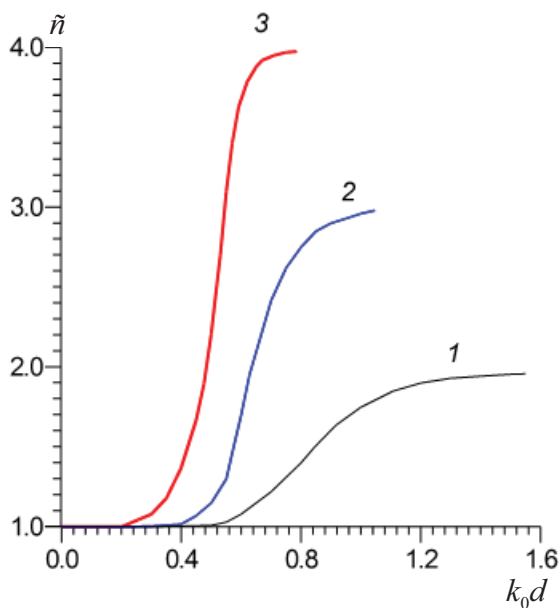


Рис. 5. Частотная зависимость замедления ЗС типа «меандр» в прямоугольном экране при разных величинах отношения длины колена и шага: $h_x/h_z=1$ (кривая 1), $h_x/h_z=2$ (2) и $h_x/h_z=3$ (3)

Меандровая ЗС также не имеет низкочастотной отсечки, но ее полоса существенно меньше, чем у спирали. Приближенное моделирование меандровой ЗС ранее было выполнено методом многопроводной линии [1, 15].

6. Численные результаты

Полученные по рассмотренной простой модели численные результаты (см. рис. 3–4) хорошо соответствуют физике распространения волн в гребенке. В частности, получается линейная зависимость при отсутствии гребней (кривые 1, 2). Эффективная диэлектрическая проницаемость увеличивает замедление. Во всех расчетах с диэлектриком взято значение $\epsilon = 4$. Соответственно увеличение замедления за счет диэлектрика достигается уменьшением отношения b/a . Увеличение размера гребня h уменьшает ϵ_{ef} (при прочих неизменных размерах), но увеличивает геометрическое замедление. Соответственно при больших ϵ замедление может уменьшиться, а при малых ϵ при этом будет возрастать. Кривые 4–7 на рис. 3 как раз демонстрируют этот эффект при изменении размеров в пределах $0.3 \leq b/a \leq 0.7$ и $0.3 \leq h/a \leq 0.6$. По приведенным формулам оценивалось сопротивление связи на единицу длины. При больших ϵ оно в принципе почти такое же, как у полностью металлической гребенки, поскольку поле в диэлектрике ослабляется и соответственно усиливается в пролетном канале. Существенное повышение сопротивления связи возможно в двойной гребенке (см. рис. 2) с синфазным возбуждением, а также и при кратном уменьшении периода второй гребенки или ее сдвиге. Следует заметить, что при малом размере канала, большом h , сдвигах и кратных периодах ЗС типа «гребенка» по свойствам близка к встречно-штыревым ЗС, в которых возможна аномальная дисперсия на основной дисперсионной ветви [15]. В нашем случае аномальная дисперсия не наблюдалась. По-видимому, это связано с введением диэлектрика, который улучшает линейность дисперсионной кривой, а также с тем, что моделировалась одиночная гребенка. Проведенные численные оценки показали возможность достижения сопротивления связи порядка 20 в низкочастотной части линейной дисперсионной характеристики.

Выводы

Рассмотрены ЗС типа «гребенка» и «меандровая линия», перспективные для ЛБВ миллиметрового и терагерцового диапазонов, для



которых получены простые численные модели. Численно исследована ЗС типа «диэлектрическая гребенка с металлизацией» в металлическом экране и меандровая линия в экране. При этом ширина гребенки считалась бесконечной. ЗС рис. 1 соответствует противофазному возбуждению симметричной двойной гребенки удвоенной высоты. Перспективной с точки зрения управления дисперсией и увеличения сопротивления связи является двойная несимметричная гребенка на гребенчатых подложках в экране (см. рис. 2). Несимметричность достигается сдвигом одной гребенки относительно другой. Также несимметричность может быть достигнута использованием двух гребенок с кратными периодами (как при наличии, так и при отсутствии сдвига). В терагерцовом диапазоне удобно запитывать ЗС от ПВ. При этом он герметично крепится к экрану и выходит из него внутрь, образуя рупор с разрезом по боковой стенке. Фактически это означает переход от ПВ к ППВ, один проводник которого замыкается на экран у входа ЗС, а другой – на вход одной или двух гребенок. При синфазном возбуждении (магнитная стенка в плоскости $x = 0$) достаточно соединить на входе две гребенки проводником и подать питание на его центральную точку. Если один из проводников ППВ раздвоить, то можно возбудить гребенки с произвольным сдвигом фаз.

Показано, что несимметричная (сдвинутая) двойная гребенка на диэлектрике в прямоугольном экране обладает хорошей линейной дисперсией и широкой полосой, а ее сопротивление связи можно сделать достаточно высоким путем подбора конфигурации. Дополнительно изменять параметры такой ЗС можно, кратнo изменяя период второй гребенки. Для ЛБВ целесообразно использовать гребенчатые подложки с большими ϵ , что позволяет увеличить широкополосность, сопротивление связи и снизить риск возникновения областей с аномальной дисперсией. Это приводит и к технологическим упрощениям (уменьшению глубины выполняемых пазов в диэлектрике). Поле ЗС типа «меандр в прямоугольном экране» спадает более медленно при удалении от меандра, однако такая ЗС конструктивно менее удобна. При продвижении к высокочастотной части терагерцового диапазона и в инфракрасный диапазон применение металлических ЗС становится нецелесообразным. В этом случае диэлектрическая гребенка, возбуждаемая диэлектрическим волноводом, становится

аналогом ЗС типа «гребенка» миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов. При этом все же целесообразно нанести на нее тонкую металлизацию порядка толщины скин-слоя, для снятия с диэлектрика оседаемого поверхностного заряда.

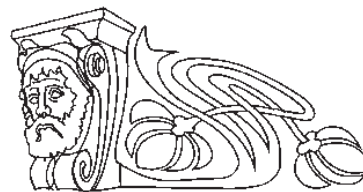
Библиографический список

1. Силин Р. А., Сазонов В. П. Замедляющие системы. М. : Сов. радио. 1960. 632 с.
2. Осин А. В., Солнцев В. А. Электронные волны в запрещенных периодических структурах // Радиотехника и электроника. 1979. Т. 23, № 7. С. 1380–1388.
3. Вербицкий И. Л., Бузин Л. М. К теории взаимодействия электронного потока с пространственными гармониками поля гребенчатой замедляющей системы (синхронное взаимодействие) // Радиотехника и электроника. 1970. Т. 14, № 5. С. 1003–1015.
4. Накрап И. А., Самохин Г. С., Силин Р. А., Стриженко В. С. Характеристика замедляющей системы типа «гребенка» в полосе непропускания // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1973. № 12. С. 16–44.
5. Бузик Н. Ш. Дисперсия и затухание гребенчатых замедляющих систем вне полос пропускания // Изв. вузов. Радиофизика. 1972. Т. 14, № 12. С. 1878–1890.
6. Цимринг Ш. Е. Вариационный метод расчета волноводов с периодическими неоднородностями // Радиотехника и электроника. 1957. Т. 2, № 1. С. 3–4.
7. Белуга Н. Ш. О методах частичных областей, основанных на стационарности некоторых функционалов // Радиотехника и электроника. 1964. Т. 9, № 3. С. 459–468.
8. Самохин Г. С., Силин Р. А. Высшие типы волн в гребенчатой замедляющей системе. Ч. 1. Метод расчета основных параметров // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1973. № 5. С. 3–11.
9. Самохин Г. С., Силин Р. А., Малькова Н. Я. Дисперсия и сопротивление связи замедляющих систем на высших полосах пропускания // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1968. № 7. С. 78–94.
10. Стриженко В. С. О взаимодействии нормальных волн в замедляющей системе типа «гребенка» // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1979. № 2. С. 13–18.
11. Иванов В. Н. К теории штыревой гребенки // Радиотехника и электроника. 1959. Т. 4, № 4. С. 724–725.
12. Давидович М. В. Фотонные кристаллы : функции Грина, интегродифференциальные уравнения, результаты моделирования // Изв. вузов. Радиофизика. 2006. Т. 49, № 2. С. 150–163.
13. Бушуев Н. А., Давидович М. В. Дисперсия открытой тонкой спирали // Радиотехника и электроника. 2012. Т. 57, № 8. С. 838–844.
14. Марков Г. Т., Чаплин А. Ф. Возбуждение электромагнитных волн. М. : Радио и связь, 1983. 296 с.
15. Альтшуллер Ю. Г., Татаренко А. С. Лампы малой мощности с обратной волной. М. : Сов. радио, 1963. 286 с.



УДК 539.194; 539.196.3

РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ И ИК СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ 2,3-ДИ-О-НИТРО-МЕТИЛ- β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ



Л. М. Бабков¹, И. В. Ивлиева¹, М. В. Королевич²

¹Саратовский государственный университет
E-mail: babkov@sgu.ru

²Институт физики НАН Беларуси, Минск

Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31G(d) построена структурно-динамическая модель молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозид. Минимизирована энергия, рассчитаны структуры, дипольный момент, поляризуемость, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектре молекулы. Дана интерпретация ИК спектра 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозид, измеренного в диапазоне 600–3700 cm^{-1} при комнатной температуре. Обсуждены преимущества построенной модели в сравнении с моделью, основанной на использовании метода валентно-силового поля и валентно-оптической теории.

Ключевые слова: 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозид, молекулярное моделирование, метод функционала плотности, метод валентно-силового поля, валентно-оптическая теория, электрооптические параметры, механические параметры, нормальные колебания, ИК спектр, частота, интенсивность.

Calculation of Structure and IR Spectrum of the 2,3-di-O-nitro-methyl- β -D-Glucopyranoside Molecule by Density Functional Method

L. M. Babkov, I. V. Ivlieva, M. V. Korolevich

Structural-dynamic models of the 2,3-di-O-nitro-methyl- β -D-glucopyranoside molecule are constructed by density functional method in basis 6-31G(d). Energies, structures, dipole moments, polarizabilities, frequencies of normal modes in harmonic approximation and IR intensities have been calculated. Interpretation of IR absorption spectrum is presented in range 600–3700 cm^{-1} . Advantages of model, which was constructed, compared with model, which bases on using valence-force field method and valency-optical theory, are discussed.

Key words: 2,3-di-O-nitro-methyl- β -D-glucopyranoside, molecular modeling, density functional method, valence-force field method, valence-optical theory, electro-optical parameters, mechanical parameters, normal modes, IR spectrum, frequencies, intensity.

Введение

Моделирование структуры молекулярных систем (многоатомные молекулы, их молекулярные комплексы) методом теории функционала плотности (ТФП) [1, 2], как показала практика, дает приемлемые результаты, которые вполне могут быть использованы в расчетах их колебательных спектров. Абсолютная ошибка при вычислении частот нормальных колебаний не превосходит

4–5% в высокочастотной области колебательного спектра (2850–3750 cm^{-1}), в средней и низкочастотной областях спектра она уменьшается вдвое. Для ее устранения можно использовать процедуру масштабирования частот и силовых постоянных. Можно выйти за рамки гармонического приближения, что пока случается нечасто, по двум причинам: учет механического ангармонизма требует значительных затрат машинного времени при использовании стандартного пакета программ Gaussian'03 [3], в котором реализован метод ТФП; получаемые результаты для молекулярной системы с числом атомов больше 12 или комплекса с водородной связью не всегда удовлетворительны. Но чаще всего исследователи имеют дело именно с такими объектами: громоздкими, но интересными с точек зрения фундаментальной науки и практических приложений. Построение структурно-динамических моделей таких систем на основе квантово-механических методов становится необходимым элементом в исследованиях структуры, оптических спектров и свойств вещества.

В данной работе объектом исследования методом ТФП стали структура и ИК спектр молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозид. Это соединение принадлежит к классу углеводов (моносахаридов), в которых строение, внутри- и межмолекулярные взаимодействия теснейшим образом связаны и определяют свойства веществ. Уникальность свойств обеспечивает постоянный интерес к этим соединениям и широкое их использование. ИК спектры моносахаридов структурированы нечетко, имеют диффузный вид, что является следствием перекрытия большого числа близкорасположенных полос поглощения. Экспериментальное отнесение большинства частот затруднено даже при использовании избирательного дейтерирования и охлаждения образцов до температуры кипения жидкого гелия. Интерпретация таких спектров – чрезвычайно сложная задача. Она требует основательного



теоретического анализа, результатом которого является построение спектральных кривых, сопоставимых с экспериментальными, который вполне реален, и, тем не менее, до настоящего времени эта задача в приложении к моносахаридам не решена полностью.

Ранее, в работах [4–9] при исследовании ИК спектров моносахаридов использовались результаты их расчетов, не выходящих за рамки комбинированного подхода с использованием методов CNDO/2 и классического валентно-силового. В некоторых из них влияние водородной связи на спектр оценивалось на основе модели квазиизолированной молекулы. В работе [4] теоретический анализ колебательного спектра 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида был проведен на основе расчета частот и форм нормальных колебаний классическим полумпирическим методом в приближении валентно-силового поля. Геометрия молекулы была взята из работы [10], в которой методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определены длины связей и углы родственного соединения – тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозида. При построении валентно-силового поля использовались силовые постоянные его молекулы и молекулы β-D-глюкозы для гидроксильных групп. На основе полученных результатов был интерпретирован экспериментальный ИК спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида в области 400–1700 см⁻¹. Общий вид его ИК спектра существенным образом определен гидроксилами пиранозных циклов и нитратными группами. Установлены типичные спектроскопические признаки замещения гидроксильной группы у второго и третьего атомов углерода пиранозного цикла и закономерности формирования структуры резко выделяющейся по интенсивности сложной полосы в диапазоне частот 1600–1700 см⁻¹, которые объясняют характерные изменения в спектре при переходе от метил-β-D-глюкопиранозида к 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиду.

Цель данной работы – построение структурно-динамической модели молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида методом ТФП с использованием функционала V3LYP, реализованного в комплексе программ GAUSSIAN-03 для Windows [3]. Метод ТФП в приложении к моносахаридам впервые использован авторами в исследованиях структуры и колебательного ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида [11–14]. Результат оказался удачным. Преимущества метода ТФП перед

методом валентно-силового поля и валентно-оптической теории проявились на результатах расчета интенсивностей валентных колебаний полярных групп. Это стимулировало дальнейшее использование этого метода в аналогичном исследовании более сложного объекта – 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида. Авторы работы [4] констатируют, что природа расщепления полос, отнесенных к колебаниям нитрогрупп в его спектре ИК поглощения, до конца не изучена. Это стало одним из стимулов к проведению исследований, результаты которых обсуждаются в данной работе. Кроме того, полученные результаты станут в дальнейшем основой более полного теоретического изучения и описания структуры и ИК спектра этого вещества с учетом влияния на них водородной связи.

Моделирование

Моделирование проведено методом ТФП с использованием функционала V3LYP в базисах 6-31G и 6-31G(d), описание которых можно найти [1, 2]. Базис 6-31G включает одну базисную функцию для внутренней оболочки, сгруппированную из шести гауссовых функций, и набор из внутренней функции, сгруппированный из трех гауссовых и внешней не сгруппированной гауссовой функции для валентной оболочки каждого атома [2]. Базис 6-31G(d) включает дополнительно по одному набору несгруппированных функций на каждый тяжелый атом.

Построена структурно-динамическая модель изолированной молекулы: минимизирована энергия, рассчитаны структура, дипольный момент, поляризуемость, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности по ним в ИК спектре свободной молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида.

Обсуждение результатов

Минимизированная энергия молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида равна –1135.374277 Хартри (–4.950232·10⁻¹⁵ Дж) и существенно превосходит энергию молекулы метил-β-D-глюкопиранозида (–726.45 Хартри) [11].

Строение молекулы приведено на рис. 1. Длины связей C–H и C–C и углы, рассчитанные в обоих базисах, близки. Длины связей пиранозного цикла молекулы, рассчитанные в базисе 6-31G(d), оказались ближе к длинам, определенным методом РСА в молекуле тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозида. Длины полярных связей N=O,



O-N, C-O, O-H, рассчитанные в базе 6-31G, значительно завышены по сравнению с рассчитанными в базе 6-31G (*d*). Последние оказались ближе к длинам, определенным методом PCA [10]. На основе анализа результатов квантово-химических расчетов предпочтение было отдано результатам, полученным в базе 6-31G (*d*): они были использованы в моделировании и анализе ИК спектра молекулы 2,3-ди-O-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и будут использованы в дальнейшем при более полном анализе структуры и ИК спектра его образца при учете влияния на них водородной связи.

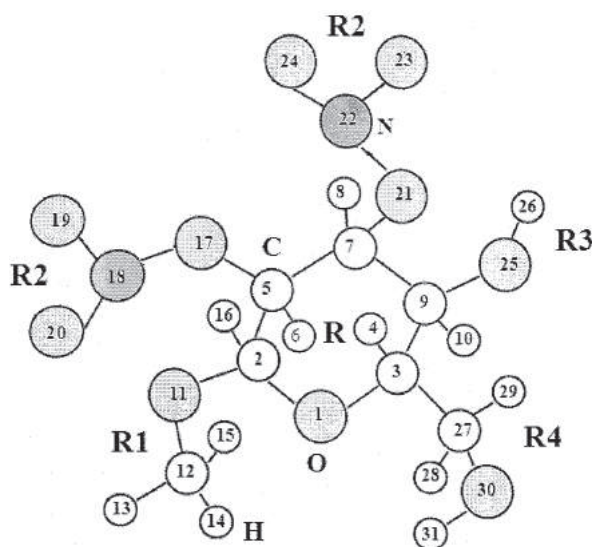


Рис. 1. Строение молекулы 2,3-ди-O-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида

Для удобства анализа полученных результатов введены обозначения: R – для атомов шестичленного кольца, R1 – для атомов группы O-CH₃, R2 – для атомов нитрогруппы O-NO₂, R3 – для атомов гидроксильной группы O-H; R4 – для атомов группы CH₂-OH. В табл. 1 сравниваются рассчитанные и определенные методом PCA длины связей пиранозного кольца и нитрогрупп в моносахаридах, в табл. 2 приведены остальные рассчитанные геометрические параметры молекулы 2,3-ди-O-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида. Молекула не обладает симметрией. Неплоское пиранозное кольцо имеет конформацию «кресло». Его связи C-C немного длиннее соответствующих связей пиранозных колец в молекулах метил-β-D-глюкопиранозида [4] и тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозида [10]. Превышение не превосходит 0.03 Å, откуда следует вывод о незначительном изменении геометрии пиранозного цикла в моносахаридах при замещении атома водорода гидроксила на нитрогруппу.

Общий дипольный момент и его проекции на оси координат составили $\mu_o = 3.697$ D, что на треть больше дипольного момента молекулы метил-β-D-глюкопиранозида ($\mu_o = 2.807$ D [11]), $\mu_x = -0.949$ D; $\mu_y = -1.706$ D; $\mu_z = 3.139$ D, (D-Дебай).

На рис. 2 приведены измеренный ИК спектр 2,3-ди-O-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида (кривая 1) и рассчитанный ИК спектр его молекулы (кривая 2). В табл. 3 приведены рас-

Таблица 1

Длины связей пиранозного цикла и нитрогрупп в моносахаридах:
 I – тетранитрат метил-β-D-глюкопиранозида, II – метил-β-D-глюкопиранозида,
 III – 2,3-ди-O-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида

Связь, Å	I, PCA, [10]	II, 6-31G (<i>d</i>) [11]	III, 6-31G (<i>d</i>)	III, 6-31G
C ₂ -C ₅	1.52	1.54	1.56	1.55
C ₅ -C ₇	1.52	1.52	1.55	1.55
C ₇ -C ₉	1.51	1.53	1.54	1.54
C ₃ -C ₉	1.54	1.54	1.53	1.53
O ₁ -C ₃	1.43	1.44	1.44	1.48
O ₁ -C ₂	1.42	1.42	1.40	1.44
O ₂₁ -N ₂₂	1.42	–	1.43	1.49
O ₁₇ -N ₁₈	1.41	–	1.42	1.49
N ₁₈ =O ₂₀	1.20	–	1.21	1.24
N ₂₃ =O ₂₄	1.20	–	1.21	1.23
N ₂₂ =O ₂₃	1.19	–	1.20	1.24
N ₁₈ =O ₁₉	1.20	–	1.20	1.23



Таблица 2

Рассчитанные геометрические параметры молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D- глюкопиранозид

Связь, Å	6-31G (d)	6-31G	Связь, Å	6-31G (d)	6-31G
C ₃ -C ₂₇	1.54	1.54	C ₂₇ -H ₂₈	1.10	1.10
C ₇ -O ₂₁	1.46	1.50	C ₂ -H ₁₆	1.10	1.10
C ₅ -O ₁₇	1.45	1.48	C ₁₂ -H ₁₅	1.10	1.09
O ₁₁ -C ₁₂	1.43	1.46	C ₂₇ -H ₂₉	1.09	1.09
C ₉ -O ₂₅	1.42	1.45	C ₁₂ -H ₁₃	1.09	1.09
C ₂₇ -O ₃₀	1.42	1.45	C ₇ -H ₈	1.09	1.09
C ₂ -O ₁₁	1.41	1.44	C ₅ -H ₆	1.09	1.09
O ₁₁ -C ₁₂	1.43	1.46	C ₉ -H ₁₀	1.09	1.09
C ₃ -H ₄	1.10	1.10	O ₂₅ -H ₂₆	0.97	0.98
C ₁₂ -H ₁₄	1.10	1.10	O ₃₀ -H ₃₁	0.97	0.98
Углы, град					
O ₂₃ =N ₂₂ =O ₂₄	130.6	130.9	H ₈ -C ₇ -C ₅	110.3	110.6
O ₁₉ =N ₁₈ =O ₂₀	130.1	130.4	H ₁₃ -C ₁₂ -H ₁₅	109.8	110.4
O ₁₇ -N ₁₈ =O ₂₀	117.7	117.5	C ₅ -C ₂ -H ₁₆	109.5	110.5
O ₂₁ -N ₂₂ =O ₂₄	117.4	117	H ₁₃ -C ₁₂ -H ₁₄	109.3	109.9
C ₅ -O ₁₇ -N ₁₈	117.2	117.4	O ₁ -C ₃ -H ₄	109.2	108.3
C ₂ -C ₅ -C ₇	116.2	116.6	O ₁ -C ₃ -C ₂₇	109.2	108.7
O ₁ -C ₂ -C ₅	115.6	115.4	H ₄ -C ₃ -C ₂₇	108.9	110.4
C ₇ -O ₂₁ -N ₂₂	115.5	115.0	H ₁₄ -C ₁₂ -H ₁₅	108.9	109.5
C ₅ -C ₇ -C ₉	114.8	115.5	C ₅ -C ₇ -O ₂₁	108.6	108.1
C ₂ -O ₁ -C ₃	114.6	114.4	H ₈ -C ₇ -O ₂₁	108.4	107.9
O ₃₀ -C ₂₇ -C ₃	114.1	113.6	C ₃ -C ₂₇ -H ₂₈	108.3	108.9
C ₇ -C ₅ -O ₁₇	113.8	113.7	C ₃ -C ₂₇ -H ₂₉	108.3	108.6
C ₂ -O ₁₁ -C ₁₂	113.7	114.5	H ₂₈ -C ₂₇ -H ₂₉	107.9	108.6
C ₃ -C ₉ -O ₂₅	113.5	112.1	C ₉ -O ₂₅ -H ₂₆	107.7	109.8
C ₂ -C ₅ -O ₁₇	112.9	112.1	H ₆ -C ₅ -C ₇	107.4	108.2
O ₁ -C ₂ -O ₁₁	112.3	111.8	H ₂₉ -C ₂₇ -O ₃₀	106.9	106.2
O ₁₇ -N ₁₈ =O ₁₉	112.3	112.1	H ₁₀ -C ₉ -C ₃	106.5	107.1
O ₂₁ -N ₂₂ =O ₂₃	112	112.1	O ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₃	106.4	105.5
C ₇ -C ₉ -O ₂₅	111.9	111.6	O ₁ -C ₃ -C ₉	106.3	105.6
C ₂₇ -C ₃ -C ₉	111.8	112	C ₂₇ -O ₃₀ -H ₃₁	106.3	108.3
O ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₅	111.6	111	H ₁₀ -C ₉ -O ₂₅	106.1	105.5
H ₄ -C ₃ -C ₉	111.3	111.7	C ₂ -C ₅ -H ₆	105.6	105.8
H ₂₈ -C ₂₇ -O ₃₀	111.2	110.7	O ₁ -C ₂ -H ₁₆	104.7	104.4
H ₈ -C ₇ -C ₉	111.2	111.5	C ₅ -C ₂ -O ₁₁	104.4	103.9
O ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₄	110.8	110.4	C ₉ -C ₇ -O ₂₁	103.1	102.6
C ₇ -C ₉ -C ₃	110.5	111.3	H ₆ -C ₅ -O ₁₇	98.9	98.3
O ₁₁ -C ₂ -H ₁₆	110.4	110.9	-	-	-

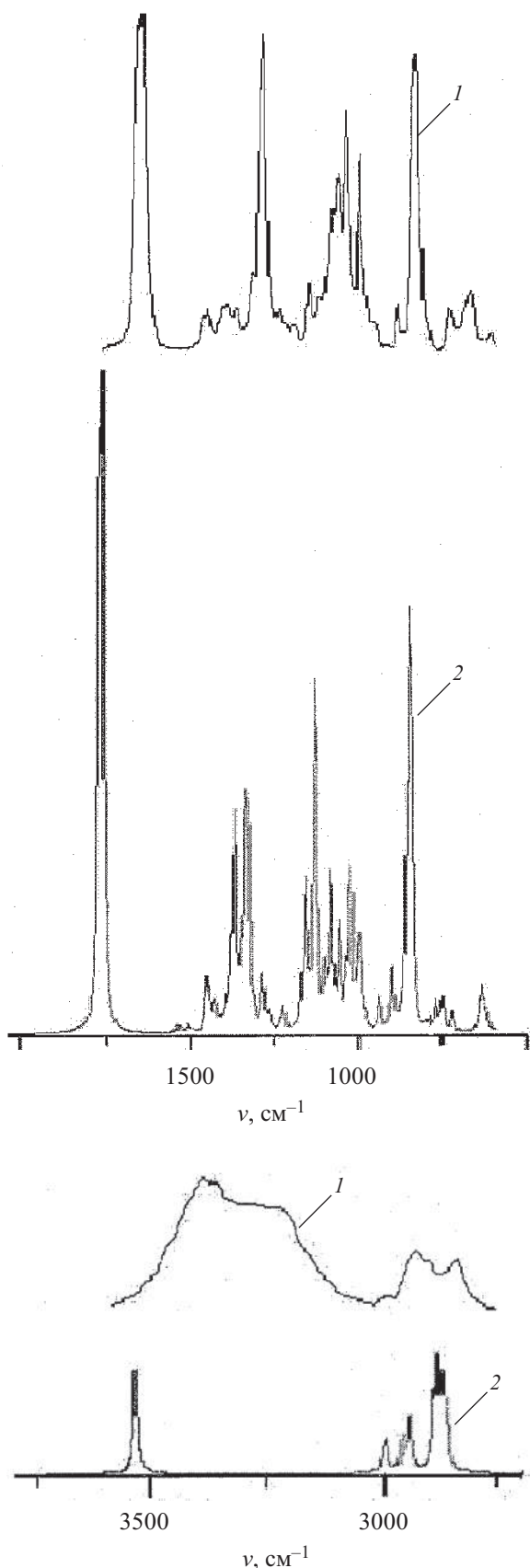


Рис.2. Спектры молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида: эксперимент (1), теория (2)

считанные частоты нормальных колебаний, их пиковые интенсивности в ИК спектре исследуемой молекулы, дано отнесение наблюдаемых полос.

Из-за отсутствия экспериментальных данных предметно обсудить и оценить результаты в области 30–600 см⁻¹ ИК спектра не представляется возможным.

В области 600–1800 см⁻¹ в целом имеет место удовлетворительное согласие рассчитанных и измеренных частот, их масштабирование не проводилось. Из табл. 3 видно, что нормальные колебания молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида в этой области сильно делокализованы: в них активно участвуют метильная и гидроксильная группы, группа СН₂-ОН и пиранозное кольцо. Поэтому в экспериментальном спектре в этой области сложно произвести однозначное отнесение некоторых полос поглощения к колебаниям определенных структурных элементов молекулы. Тем не менее, представляется важным выяснить поведение отдельных полос ИК спектра (так называемых структурно-спектральных характеристик) при переходе от β-D-глюкозы к ее замещенным. Рассчитанные колебания с частотами $\nu_{44} = 1036$ и $\nu_{53} = 1224$ см⁻¹ соответствуют измеренным полосам с максимумами 1030 и 1022 см⁻¹, которые возникают при переходе от β-D-глюкозы к метил-β-D-глюкопиранозиду [11] и далее к 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиду. Их появление обусловлено замещением гидроксильного водорода у атома С₂ в β-D-глюкозе метильной группой СН₃. При переходе от метил-β-D-глюкопиранозида к 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиду эти частоты не изменяются, интенсивность колебания ν_{44} увеличивается вдвое, а колебания ν_{53} уменьшаются вдвое. Из анализа коэффициентов форм этих двух колебаний следует, что при переходе от метил-β-D-глюкопиранозида к 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиду к нормальному колебанию ν_{44} примешиваются колебания нитрогрупп и других структурных элементов. Колебание ν_{53} относится в основном к метильной группе и отчасти пиранозному кольцу. Колебание ν_{65} с частотой 1410 см⁻¹ при переходе от метил-β-D-глюкопиранозида к 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиду в соответствии с расчетом по частоте изменяется незначительно, а по интенсивности уменьшается вдвое.



Таблица 3

**Измеренные и рассчитанные частоты и интенсивности фундаментальных колебаний ИК спектра молекулы
2,3-ди-О-нитро-метил-β-D- глюкопиранозид**

№	$\nu_{\text{теор}}^*$ см ⁻¹ [4]	$\nu_{\text{эксп}}^*$ см ⁻¹ [4]	$\nu_{\text{теор}}^*$ см ⁻¹	I, км/моль	Форма колебания
28	622	622(сл.)	626	14,8	$\gamma_{R R 1}(\text{OCO}), \chi_R(\text{OCCC}), \chi_R(\text{COCC}), Q_{R 2}(\text{O-N}),$ $\chi_R(\text{OCCH}), \chi_{R R 1}(\text{COCH}), \gamma_{R 2}(\text{O-N=O}),$ $\chi_R(\text{COCH}), \chi_{R R 4}(\text{COCC}), \gamma_{R R 1}(\text{COC}), \chi_R(\text{CCCC}),$ $Q_{R 1}(\text{CO}), \chi_{R R 2}(\text{OCCO})$
29			637	27	$Q_{R 2}(\text{O-N}), \chi_{R 4}(\text{HCOH}), \gamma_{R R 4}(\text{CCO}), \chi_{R R 4}(\text{CCOH}),$ $\gamma_{R 2}(\text{O-N=O}), \chi_{R R 3}(\text{CCOH}), Q_R(\text{CC})$
30	674	666(сл.)	646	20,5	$\chi_{R R 2}(\text{CCCO}), Q_{R 2}(\text{O-N}), \chi_R(\text{HCCC}), \chi_{R 4}(\text{HCOH}),$ $\chi_{R R 3}(\text{CCOH}), \chi_{R R 3}(\text{HCOH}), \chi_R(\text{CCCC}), \gamma_{R R 4}(\text{CCO}),$ $\chi_{R R 1}(\text{HCCO}), \chi_{R R 2}(\text{HCCO})$
31	716	711	727	16,1	$Q_{R 2}(\text{O-N}), \gamma_{R R 2}(\text{CON}), \chi_{R R 2}(\text{CCCO}), Q_R(\text{CC}),$ $\gamma_{R R 2}(\text{CCO}), \chi_{R R 3}(\text{OCCO}), \chi_{R 2 R R 2}(\text{OCCO}),$ $\chi_{R R 2}(\text{HC ON}), \gamma_R(\text{COC}), \chi_{R R 3}(\text{HCCO}),$ $\gamma_{R R 2}(\text{O=N=O})$
32	726	737(сл.)	755	18	$\chi_{R R 2}(\text{CONO})$
33	741		759	11,5	$\chi_{R R 2}(\text{CONO})$
34	–	752	776	24,1	$\chi_{R R 2}(\text{HCCO}), \gamma_{R R 2}(\text{CON}), \chi_{R 2 R R 2}(\text{OCCO}),$ $\chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R 2}(\text{HC ON}), Q_R(\text{CC}), \chi_R(\text{CCCC}),$ $\chi_{R R 1}(\text{CCCO}), \chi_{R R 2}(\text{OCCO}), \chi_{R R 2}(\text{CCON}),$ $Q_{R R 2}(\text{CO}), \gamma_{R R 2}(\text{CCO}), \gamma_{R 2}(\text{O-N=O}), \chi_R(\text{HCCC}),$ $\chi_R(\text{OCCH}), \chi_{R R 2}(\text{CONO}), \gamma_{R 2}(\text{O=N=O}), \beta_R(\text{CCH}), \chi_R(\text{COCH}), \chi_{R R 1}$ $(\text{OCOC}), \chi_{R R 1}(\text{HCOC}), Q_{R 2}(\text{N-O})$
35	793	–	797	5,8	$Q_{R R 4}(\text{CC}), \chi_{R R 2}(\text{CCCO}), \gamma_R(\text{CCC}), \chi_{R R 1}(\text{CCCO}), \chi_{R R 2}(\text{CCON}), \chi_{R R 2}$ (OCCO)
36	–	840(о.с.)	846	178,1	$\chi_{R 4}(\text{HCOH}), \chi_{R R 4}(\text{CCCH}), Q_{R 2}(\text{O-N}),$ $\gamma_{R R 2}(\text{O=N=O}), Q_R(\text{OC}), \beta_{R R 4}(\text{CCH}),$ $\chi_R(\text{CCCH}), \chi_{R R 4}(\text{HCCH}), \chi_R(\text{OCCC})$
37	870	850(о.с.)	853	249,4	$Q_{R 2}(\text{O-N}), \chi_{R 4}(\text{HCOH}), \gamma_{R R 2}(\text{O=N=O}),$ $\chi_{R R 4}(\text{CCCH}), Q_{R R 2}(\text{CO})$
38	879	–	864	125	$Q_{R 2}(\text{O-N}), \gamma_{R R 2}(\text{O=N=O}),$
39	908	892(сл.)	902	44,7	$\chi_{R R 4}(\text{OCCH}), \chi_{R R 2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{COCC}), \chi_R(\text{HCCH}),$ $Q_R(\text{CC}), Q_R(\text{CO}), \chi_{R 4 R R 3}(\text{CCCO}), \chi_{R R 3}(\text{HCOH}),$ $\chi_{R R 3}(\text{CCOH}), \chi_{R 4}(\text{HCOH}), Q_{R R 2}(\text{CO}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\beta_{R R 4}(\text{CCH}), \chi_{R R 2}(\text{HC ON}), \chi_R(\text{OCCC}), \gamma_{R R 4}(\text{CCC}),$ $\chi_{R R 1}(\text{COCO}), \chi_{R R 4}(\text{HCCH}), \chi_{R R 4}(\text{HCCC}),$ $\chi_R(\text{COCH}), Q_{R 4}(\text{OC}), \chi_{R R 3}(\text{CCCO}), \chi_{R R 2}(\text{CCCO})$
40	931	930	941	26,3	$Q_{R R 1}(\text{OC}), Q_R(\text{CC}), Q_{R 1}(\text{OC}), \gamma_R(\text{OCC})$
41	980	962(ср)	986	10,7	$Q_{R R 2}(\text{CO}), \chi_R(\text{CCCH}), \chi_R(\text{HCCH}), Q_{R R 1}(\text{CO})$
42	985	998	1003	66,8	$Q_{R R 2}(\text{CO}), Q_{R 4}(\text{CO}), \chi_R(\text{COCH}), \chi_R(\text{HCCH}),$ $Q_{R R 4}(\text{CC}), Q_R(\text{CC}), Q_{R R 1}(\text{CO}), Q_{R 1}(\text{CO})$
43	1010	1048(с.)	1023	114,8	$Q_{R R 2}(\text{CO}), Q_R(\text{CO}), Q_{R 4}(\text{CO})$
44	1047		1036	38,8	$\chi_R(\text{CCCC}), \chi_R(\text{OCCC}), Q_{R R 2}(\text{CO}), \chi_R(\text{COCC}),$ $\chi_{R R 4}(\text{HCCH}), \chi_{R R 4}(\text{CCCH}), \chi_{R R 2}(\text{CCCO}), Q_R(\text{CC}),$ $Q_{R R 1}(\text{CO}), \beta_{R 4}(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCCC}), \chi_{R 4}(\text{HCOH})$



Продолжение табл. 3

№	$\nu_{\text{теор}}^*$ см ⁻¹ [4]	$\nu_{\text{эксп}}^*$ см ⁻¹ [4]	$\nu_{\text{теор}}^*$ см ⁻¹	I, км/моль	Форма колебания
45	1051	1072(с.)	1059	75,6	$\chi_{R R 4}$ (OCCH), $\chi_{R R 4}$ (HCCH), Q_R (OC), $\chi_{R R 4}$ (CCCO), χ_R (CCCH), χ_R (CCCC), $\chi_{R 4 R R 3}$ (CCCO), $\beta_{R 4}$ (HCO), $\beta_{R 4}$ (COH), χ_R (CCCO), $\chi_{R R 4}$ (CCOH)
46	1079	1087(с.)	1083	113,4	Q_R (CO), $Q_{R 1}$ (OC), $\chi_{R R 2}$ (HCON), χ_R (HCCH), Q_R (CC), $\chi_{R R 1}$ (HCOC), $\chi_{R R 2}$ (HCCO), β_R (CCH), χ_R (CCCH), $\chi_{R R 1}$ (COCO), $\beta_{R 4}$ (COH), $\chi_{R R 4}$ (HCCH)
47	1091	1105	1101	41,9	$Q_{R R 3}$ (CO), $\beta_{R R 3}$ (COH)
48	1115	1125(сл.)	1131	259,5	$Q_{R 1}$ (OC), $Q_{R R 1}$ (CO), $Q_{R R 3}$ (CO), $Q_{R 4}$ (CO), $\beta_{R 4}$ (COH)
49	1120		1137	15,3	$Q_{R 4}$ (CO), Q_R (CC), $Q_{R R 4}$ (CC)
50	1140, 1142	1155(сл.)	1158	102,4	Q_R (CC), Q_R (OC), $Q_{R 1}$ (OC), $Q_{R R 1}$ (CO), χ_R (COCH)
51	1159		1168	26,6	Q_R (CC), Q_R (OC), $Q_{R R 4}$ (CC), $Q_{R R 3}$ (CO)
52	1194	1197(сл.)	1188	1,8	$\beta_{R 1}$ (OCH)
53	1219	1238(сл.)	1224	20,4	$\beta_{R 1}$ (OCH), $\chi_{R R 1}$ (COCH)
54	1251		1235	7,4	$\chi_{R R 4}$ (HCCH), $\beta_{R R 4}$ (CCH), $\beta_{R 4}$ (COH), $\beta_{R 4}$ (HCO), $\chi_{R R 4}$ (HCCO), χ_R (COCH), β_R (CCH), $\chi_{R R 2}$ (HCON), $\chi_{R 4}$ (HCOH), χ_R (HCCH)
55	1269	–	1269	12,9	$\beta_{R R 3}$ (COH), $\chi_{R R 2}$ (HCCO), χ_R (CCCH), β_R (CCH), χ_R (HCCH), $\beta_{R R 3}$ (HCO), $\beta_{R R 4}$ (CCH), $\beta_{R 4}$ (COH), $\chi_{R R 4}$ (HCCC)
56	1274	1270(о.с.)	1285	39,9	χ_R (HCCH), β_R (CCH), $\chi_{R R 2}$ (HCON), $\chi_{R R 2}$ (HCCO), χ_R (HCCC), $\beta_{R R 3}$ (COH)
57	1284		1312	11,6	β_R (CCH), χ_R (HCCH), $\chi_{R R 3}$ (HCOH), $\chi_{R R 4}$ (HCCC), χ_R (OCCH), χ_R (COCH)
58	1301, 1305	1283(сл.)	1330	129,5	$\chi_{R R 2}$ (HCCO), χ_R (CCCH), β_R (CCH), $\beta_{R R 2}$ (HCO), $\chi_{R R 2}$ (HCON)
59	1322, 1332	1310	1337	131,6	χ_R (HCCH), χ_R (HCCC), $\chi_{R R 3}$ (HCCO), β_R (CCH), $\beta_{R R 2}$ (HCO), $\chi_{R R 2}$ (HCON), χ_R (HCOC)
60	1352	1365(сл.)	1348	33,5	χ_R (HCCH), β_R (CCH), χ_R (OCCH), $\chi_{R R 1}$ (HCCO), $\beta_{R R 2}$ (HCO), $\chi_{R R 2}$ (HCON)
61	1367		1367	154,5	$\chi_{R R 1}$ (HCCO), χ_R (OCCH), $\beta_{R R 2}$ (HCO), χ_R (HCCH), β_R (CCH), χ_R (HCOC), $\chi_{R R 1}$ (HCOC), $Q_{R 2}$ (O=N), $\chi_{R R 2}$ (HCCO), $\chi_{R R 3}$ (HCCO), χ_R (CCCH), $Q_{R 2}$ (O-N), $\beta_{R R 1}$ (HCO)
62	–		1380	51,7	χ_R (HCCC), β_R (OCH), χ_R (HCCH), $\chi_{R R 3}$ (HCCO), $\chi_{R R 4}$ (HCCH), $\chi_{R R 4}$ (HCCO), $\beta_{R R 4}$ (HCC)
63	–	1387(сл.)	1391	7,2	$\chi_{R R 2}$ (HCCO), $\chi_{R R 1}$ (HCOC), χ_R (HCCH), β_R (OCH), $\chi_{R R 3}$ (HCCO), χ_R (HCCC), $\beta_{R R 2}$ (HCO), β_R (CCH), $\beta_{R R 4}$ (HCC), $\chi_{R R 4}$ (HCCH)
64	1399	–	1401	21,4	$\chi_{R R 2}$ (HCCO), χ_R (HCCC), $\beta_{R 1}$ (OCH), χ_R (HCCH), β_R (OCH), $\chi_{R R 3}$ (HCCO), χ_R (HCOC)



№	$\nu_{\text{теор}}^*$ см ⁻¹ [4]	$\nu_{\text{эксп}}^*$ см ⁻¹ [4]	$\nu_{\text{теор}}^*$ см ⁻¹	I, км/моль	Форма колебания
65	1407	1410(сл.)	1414	4,5	χ_R (HCCH), $\beta_{R R1}$ (HCO), $\beta_{R R4}$ (CCH), $\beta_{R R2}$ (HCO), χ_R (COCH), $\chi_{R R2}$ (HCCO), β_R (CCH)
66	1425	–	1425	5	$\chi_{R R1}$ (HCOC), β_R (OCH), β_R (CCH), χ_R (HCCH), $\chi_{R R1}$ (HCCO), χ_R (OCCH), $\chi_{R R3}$ (HCCO), $\beta_{R R2}$ (HCO), β_{R4} (CCH), χ_R (CCCH), $\chi_{R R2}$ (HCCO), β_{R4} (HCO)
67	1430	1445(сл.)	1430	18,7	β_{R4} (COH), $\chi_{R R4}$ (HCCH), β_{R4} (CCH)
68	1458		1445	22,4	$\beta_{R R4}$ (CCH), β_{R4} (HCO), χ_R (COCH), β_R (HCC), β_{R4} (COH), $\chi_{R R4}$ (HCCO), χ_{R4} (HCOH), $\chi_{R R4}$ (OCCH), $\beta_{R R4}$ (HCC), $\chi_{R R4}$ (HCCH), $\chi_{R R3}$ (HCOH), $\chi_{R R4}$ (CCCH)
69	1462	1466(сл.)	1454	37,1	$\beta_{R R3}$ (HCO), χ_R (HCCH), χ_R (OCCH), χ_R (CCCH), $\chi_{R R4}$ (HCCC), $\chi_{R R2}$ (HCCO), $\beta_{R R3}$ (COH)
70	1473	–	1498	2	α_{R1} (HCH), β_{R1} (OCH)
71	1502	–	1513	1,9	α_{R1} (HCH), $\chi_{R R1}$ (COCH)
72	–	–	1515	5	α_{R4} (HCH), $\chi_{R R4}$ (OCCH), $\chi_{R R4}$ (HCCH), $\chi_{R R4}$ (CCCH)
73	–	–	1539	6,9	α_{R1} (HCH), $\chi_{R R1}$ (COCH)
74	1662	1643(о.с.)	1766	415,6	Q_{R2} (O=N)
75	1682	1658(о.с.)	1775	350,7	Q_{R2} (O=N)
76	–	2838(ср.)	2868	14,8	q_{R4} (CH), q_R (CH)
77	–	2862(ср.)	2874	47,2	q_{R1} (CH)
78	–		2886	59	q_R (CH), q_{R4} (CH)
79	–	2885(ср.)	2897	39,3	q_R (CH)
80	–	2900(ср.)	2947	33	q_{R1} (CH)
81	–	2928 (ср.)	2962	20,5	q_{R4} (CH)
82	–	2938 (ср.)	2979	1,9	q_R (CH)
83	–	2985(сл.)	2985	0,2	q_R (CH)
84	–	2993(сл.)	3002	20,5	q_{R1} (CH)
85	–	3005(сл.)	3010	1,3	q_R (CH)
86	–	~3220(о.с.)	3538	40,1	q_{R4} (OH)
87	–	~3400(о.с.)	3540	25,7	q_{R3} (OH)

Примечание. Используются общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q , Q , плоские деформационные колебания – γ , β – с участием одного атома Н, α = α (HCH), неплоские деформационные колебания – χ .

Нитрогруппа оказывает еще более существенное влияние на область спектра 600–1800 см⁻¹, проявляясь почти во всех нормальных колебаниях в этой области. Кроме этого, она активизирует влияние пиранозного кольца на большинство нормальных колебаний в этой области,

по сравнению с метил- β -D-глюкопиранозидом [11], в котором указанные колебания в большей степени локализованы на соответствующих структурных элементах молекулы.

Рассчитанные частоты $\nu_{32} = 755$ и $\nu_{33} = 759$ см⁻¹ соответствуют неплоским колебаниям



нитрогрупп. Из-за малой интенсивности соответствующих им полос измеренного спектра их использование в качестве распознавательного признака нитрогрупп нецелесообразно.

В соответствии с результатами проведенных расчетов, нашего и [4], в диапазонах $850\text{--}890\text{ см}^{-1}$ и $1260\text{--}1290\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания структурных элементов молекулы, непосредственно связанных с нитрогруппой, которые вполне могут быть рассмотрены как характерные спектральные признаки наличия в соединении нитрогрупп. Рассчитанные нами значения частот в этой области согласуются с данными работы [4], в которой они отнесены к нормальным колебаниям валентных координат $Q(\text{O}-\text{N})$ и плоских деформационных координат $\gamma(\text{O}-\text{N}=\text{O})$, к которым примешивается колебание $Q(\text{N}=\text{O})$ ($1260\text{--}1290\text{ см}^{-1}$). Анализ их форм указывает на значительную делокализацию этих колебаний по координатам пиранозного кольца и нитрогрупп.

Наиболее характерным спектрально-структурным признаком наличия нитрогрупп в молекуле 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозида является присутствие интенсивных пиков в области $1620\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Измеренному интенсивному дублету частот $1635, 1650\text{ см}^{-1}$ соответствуют в нашем расчете валентные колебания $Q(\text{N}=\text{O})$ нитрогрупп с частотами $\nu_{74}=1766$ и $\nu_{75}=1775\text{ см}^{-1}$. По сравнению с данными работы [4] их значения оказались завышенными, что может быть объяснено ограниченностью моделей гармонического приближения и изолированной молекулы.

Ограниченность модели изолированной молекулы сказывается и на результатах расчета частот, форм и интенсивностей валентных колебаний $q(\text{O}-\text{H})$ гидроксильных групп, проявляющихся в высокочастотной области. В этой области ИК спектра ($2850\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) рассчитанные частоты валентных колебаний связей $q(\text{C}-\text{H})$ и $q(\text{O}-\text{H})$ завышены по сравнению с экспериментальными. Для валентных колебаний $q(\text{C}-\text{H})$ превышение, составляющее $4\text{--}5\%$, обусловлено ограниченностью модели гармонического приближения. Оно устранено масштабированием частот в этой области спектра. Сказанное отчасти справедливо и для валентных колебаний $q(\text{O}-\text{H})$ свободной молекулы ($\nu_{86}=3538$ и $\nu_{87}=3540\text{ см}^{-1}$), частоты которых также масштабированы. Тем не менее, широкая полоса сложной формы с аномально большой интенсивностью, с явно выраженным пиком ($\sim 3400\text{ см}^{-1}$) и менее явным «плечом» ($\sim 3220\text{ см}^{-1}$), центр тяжести которой

смещен в низкочастотную сторону в измеренном спектре на величину значительно большую, чем $4\text{--}5\%$, указывает на наличие водородных связей в образце. Построенная нами структурно-динамическая модель изолированной молекулы не учитывает наличие водородных связей в образце, которые существенно влияют на его структуру и спектр, в первую очередь в области $3150\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, из-за чего затруднена ее интерпретация. Анализ этой области спектра и её интерпретация возможны на основе результатов моделирования для комплексов молекул 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозида с водородной связью, но это другая, более масштабная задача. Она может быть решена только на основе использованного в данной работе метода ТФП (в этом еще одно его преимущество перед методом валентно-силового поля). Ее решение и обсуждение результатов выходит за рамки данной статьи и явится основным содержанием следующей.

Заключение

На основе построения структурно-динамической модели молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозида установлено, что ее неплюсское пиранозное кольцо имеет конформацию «кресло», как и в молекулах β -D-глюкозы, метил- β -D-глюкопиранозида. Из анализа результатов квантово-химических расчетов следует вывод о незначительном изменении его геометрии в моносахаридах при переходе от β -D-глюкозы к метил- β -D-глюкопиранозиду и далее к 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозиду.

Дан анализ спектрально-структурных признаков наличия метильной группы. Соответствующие ей полосы поглощения в ИК спектре при переходе от молекулы метил- β -D-глюкопиранозида к молекуле 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозида не изменяют своих частотных положений, в то время как интенсивности изменяются в два раза.

Выявлены спектрально-структурные признаки наличия нитрогрупп. Наличие нитрогрупп связано с проявлением новых полос в ИК спектре и существенно влияет на значительную часть нормальных колебаний. Анализ частотных положений полос, отнесенных к валентным колебаниям связей $Q(\text{N}=\text{O})$ нитрогрупп, указывает на возможное влияние на них специфических межмолекулярных взаимодействий. Последнее требует дополнительной проверки.

Наблюдаемый сдвиг полосы экспериментального спектра в области валентных колебаний



связей Q(O–H) относительно рассчитанного ИК спектра в низкочастотную сторону обусловлен влиянием водородной связи, образующейся в 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиде.

Последовательный учет влияния водородной связи в рамках метода ТФП станет предметом нашего обсуждения в следующей статье.

Список литературы

1. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
2. Попл Дж. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03 // Revision B.03, Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
4. Королевич М. В., Жбанков Р. Г. Расчет и анализ частот нормальных колебаний 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиде // Журн. прикл. спектр. 1997. Т. 64, № 6. С. 724–728.
5. Королевич М. В., Жбанков Р. Г., Сивчик В. В., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. Анализ межмолекулярных воздействий нитратных групп в кристалле тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозиде на основе полного расчета частот и интенсивностей полос в ИК спектре // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294, № 3. С. 629–633.
6. Королевич М. В., Жбанков Р. Г. Квантовохимический расчет интенсивностей полос поглощения и интерпретация ИК спектра тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозиде // Журн. прикл. спектр. 1989. Т. 50, № 6. С. 945–951.
7. Korolevich M. V., Zhbankov R. G., Sivchik V. V. Calculation of absorption band frequencies and intensities in the IR spectrum of α-D-glucose in a cluster // J. Mol. Structure. 1990. Vol. 220. P. 301–313.
8. Королевич М. В., Жбанков Р. Г., Сивчик В. В., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. Интерпретация ИК спектров α-D-галактозы на основе согласованного расчета колебательных частот и интенсивностей полос поглощения // Журн. прикл. спектр. 1992. Т. 56, № 3. С. 373–380.
9. Korolevich M. V. Some results obtained using the CNDO/2 technique in the calculations of the IR spectra of polyatomic molecules. Part 2. A theoretical study of the vibrational spectrum of β-D-glucose // J. Mol. Structure. 1994. Vol. 306. P. 261–268.
10. Никитин А. В., Мясникова Р. М., Андрианов В. И., Молчанов В. П., Усов А. И., Фирганг С. И., Перцин А. И. Кристаллическая и молекулярная структура тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозиде // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 3. С. 489–493.
11. Бабков Л. М., Королевич М. В., Моисейкина Е. А. Расчет структуры и ИК спектра молекулы метил-β-D-глюкопиранозиде методом функционала плотности // Журн. прикл. спектр. 2010. Т. 77, № 2. С. 179–187.
12. Бабков Л. М., Королевич М. В., Моисейкина Е. А. ИК спектр метил-β-D-глюкопиранозиде и его интерпретация на основе построения структурно-динамической модели молекулы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2009. Т. 9. Сер. Физика, вып. 2. С. 13–19.
13. Бабков Л. М., Королевич М. В., Моисейкина Е. А. Расчет структуры и ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозиде методом функционала плотности с учетом водородной связи // Журн. прикл. спектр. 2011. Т. 78, № 2. С. 223–228.
14. Бабков Л. М., Королевич М. В., Моисейкина Е. А. Водородная связь, ИК спектры и строение метил-β-D-глюкопиранозиде // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53, № 1. С. 28–35.



ХРОНИКА

УДК 947

100-летию
музея физических приборов
и лекционных демонстраций
физического факультета
Саратовского государственного
университета им. Н. Г. Чернышевского
посвящается

МУЗЕЙ ЛЕКЦИОННЫХ ДЕМОСТРАЦИЙ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

А. А. Игнатьев, М. Н. Куликов, О. Г. Данке

Саратовский государственный университет
E-mail: kof@sgu.ru,
E-mail: odanke@mail.ru

Статья посвящена истории создания музея физических приборов, его роли в физическом образовании и пропаганде достижений науки и техники среди студентов и школьников.

Ключевые слова: музей, физический прибор, лекционная демонстрация.

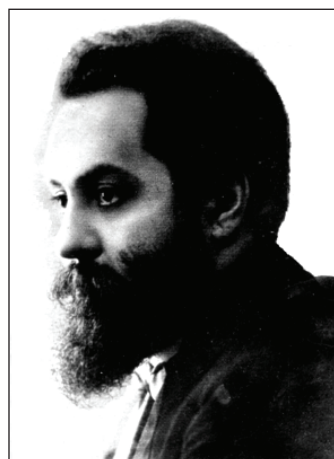
Museum of Lecture Demonstrations of Physical Faculty

A . Ignatiev, M. N. Kulikov, O. G. Danke

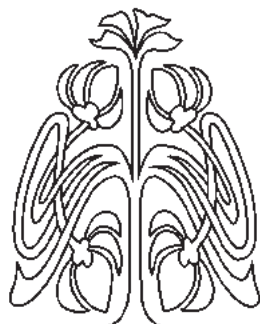
The article is dedicated to the history of the museum of physical devices, and its role in physical education and the promotion of science and technology among students and schoolchildren.

Key words: museum, physical device, lecture demonstration.

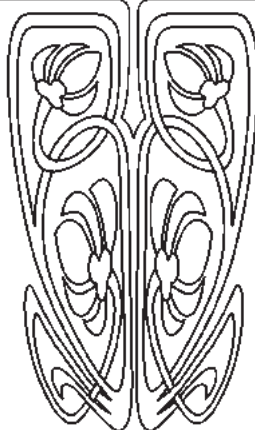
Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского (СГУ) – один из старейших университетов России, открытый 6 (19) декабря 1909 г. [1, 2]. Он стал последним десятым университетом, созданным в дореволюционной России и получившим название «Императорский Николаевский Саратовский университет». Ректором учрежденного университета был назначен профессор Казанского университета доктор медицины Василий Иванович Разумовский. Среди прочих назначение на должность заведующего кафедрой опытной физики получил профессор Владимир Дмитриевич Зёрнов [3], который был одним из учеников основателя русской школы физиков профессора Московского Императорского университета Петра Николаевича Лебедева.



Магистр физики В. Д. Зёрнов



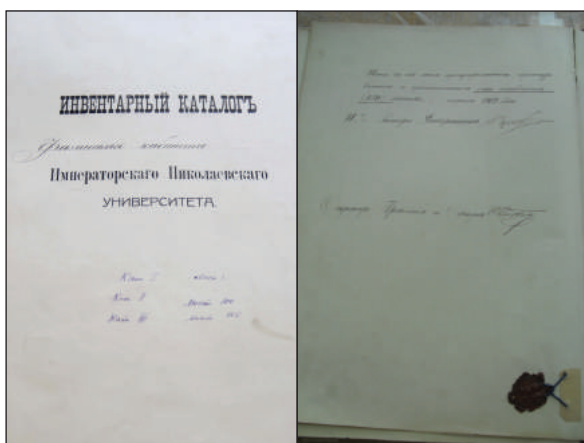
ПРИЛОЖЕНИЯ





С особой энергией и знанием дела проф. В. Д. Зёрнов приступил к организации кафедры физики университета и оборудованию учебной и научной лабораторий. Одновременно он принимал деятельное участие в проектировании специального здания физического института университета (ныне III учебный корпус СГУ), которое было заложено 2 мая 1911 г., а в 1913 г. строительство было закончено. Лаборатории института были оборудованы современной по тому времени аппаратурой.

Коллекция физических приборов начала комплектоваться В. Д. Зёрновым с 1912 г. [4], что подтверждает инвентарная книга, хранящаяся в настоящее время в музее лекционных демонстраций и физических приборов СГУ и являющаяся интересным историческим документом.



Инвентарная книга музея

Приборы выписывались из Германии, Франции и России через всемирно известную с XIX в. фирму Трындиных [5] по каталогам [6, 7, 8], а затем размещались в лабораториях и специальных трехъярусных застекленных шкафах, находящихся в Коллекции. Интересно отметить тот факт, что Коллекция физических приборов создавалась в университете, в котором первоначально образовательный процесс был направлен на подготовку медиков для юго-восточных районов России.

При образовании музея лекционных демонстраций на базе Коллекции были поставлены следующие задачи:

- сохранение действующих приборов и их непрерывное применение в лекционных процессах на всех естественных факультетах Саратовского университета при чтении всех разделов курсов общей физики;
- создание действующей экспозиции уникальных приборов, а также трудов ведущих научных школ физического факультета;
- развитие связей между музейными центрами в России и за рубежом;
- участие в агитационной и просветительской работе со школьниками и абитуриентами.

В разное время оборудование из Коллекции передавалось в различные учебные учреждения: Саратовский педагогический институт (в момент его выделения из университета), Воронежский университет и Сталинградский политехнический институт (после Великой Отечественной войны).



Коллекция физических приборов



Экскурсия школьников в музее

Коллекция физических приборов собиралась в течение десятилетий. Уникальность ее заключается в том, что большинство хранящихся в ней приборов находятся в рабочем состоянии.

Сейчас это комплекс оборудования, позволяющий визуализировать опыты при чтении лекций по курсам «Общая физика» и «Физика», куда входят четыре раздела: «Механика», «Молекулярная физика», «Электричество и магнетизм» и «Оптика».

Лекционная демонстрация является неотъемлемой частью системы преподавания курса

«Общая физика». Физика как опытная наука требует экспериментального подтверждения, а ее преподавание – наглядного и запоминающегося эксперимента. Наглядность и эффективность – основные требования к лекционным демонстрациям. Обычно курсы общей физики читаются потоку (не менее 50 студентов) в специальных аудиториях. В СГУ это Большая физическая аудитория III учебного корпуса, построенного в 1913 г., которая вмещает более 200 человек. В этом случае объект эксперимента должен быть виден из любой точки аудитории. Объяснение сути эксперимента



Большая физическая аудитория



не должно занимать много времени, а его результат не должен допускать различных толкований.

Лучше всего слушателями запоминаются такие лекционные демонстрации, в которых содержится некоторая интрига и элементы неожиданности. К таким экспериментам, демонстрируемым преподавателями физического факультета СГУ, можно отнести:

- сильные удары молотком по тяжелому цилиндру, находящемуся на стеклянном стакане (второй закон Ньютона);
- запуск ракеты, заправленной жидким топливом (закон сохранения импульса);
- опыты с жидким азотом (сжижение газов);
- переход вещества (эфира) из одного фазового состояния в другое и обратный процесс (критическое состояние вещества);
- «парение» проводящего кольца в переменном магнитном поле (явление электромагнитной индукции и правило Ленца);

– свечение люминесцентных ламп, находящихся в электромагнитном поле трансформатора Тесла.

Важное место в обеспечении лекционного сопровождения занимают фундаментальные физические эксперименты:

- маятник Фуко, демонстрирующий неинерциальные свойства Земли и ее вращение вокруг собственной оси;
- рамка Любимова (невесомость, инерционность систем отсчета);
- крутильные весы Кавендиша (закон всемирного тяготения);
- скамья Жуковского (закон сохранения момента импульса);
- трансформатор Тэсла;
- механическая модель Эйхенвальда (броуновское движение);
- опыт Герца (свойства электромагнитных волн).



Опыт с жидким азотом

Как нам представляется, никакие видеозаписи экспериментов не могут заменить живой лекционной демонстрации, которая вовлекает в процесс всю студенческую аудиторию, делает ее соучастницей эксперимента и поэтому легко и надолго запоминается. Студенты, как правило, фотографируют такие опыты, даже делают видеосъемку и демонстрируют потом друзьям, родственникам и знакомым.

Отметим, что лекционные демонстрации, физические приборы музея (всего более 300 единиц) помогают студентам 1-го и 2-го курсов делать первые шаги в научной работе, обеспечивая возможность:

- проявить интерес и способности к поиску материалов в научной литературе, учебниках, Интернете;
- научиться обработке данных эксперимента;



– готовить рефераты, курсовые работы и статьи по порученной теме, которые в дальнейшем могут быть опубликованы.

Методической основой музейного образовательного процесса является диалог, который имеет сложную структуру: диалог с педагогом, межличностный диалог участников, «незримый» диалог с музейными предметами. Экскурсия – одна из форм занятия в обстановке образовательного музея, отсюда следует, что к проведению данной работы предъявляются те же самые требования, что и к любому современному уроку. Она должна развивать у учащихся самостоятельное творческое мышление, воспитывать, отвечать требованиям общественного развития, соответствовать возрастным особенностям учащихся, иметь свою внутреннюю логику и организацию, т.е. быть «частицей» педагогического процесса. Наряду с этим, экскурсия как форма работы имеет и свои специфические, присущие только ей методы, приемы и способы получения и усвоения учебного материала, без знания и учета которых невозможна правильная постановка и организация обучения.

Вместе с осуществлением общеобразовательных целей экскурсии оказывают на учащихся сильное воспитательное влияние. Каждая экскурсия – это новые открытия и встречи с интересными явлениями, расширение кругозора учащихся, формирование и развитие их убеждений.

Наряду с тем, что экскурсия имеет огромную воспитательную ценность, она является весьма привлекательной формой сообщения знаний, потому что в высшей степени конкретна. Здесь школьники видят перед собой не рисунки или таблицы, не световые картины или кинокадры, а подлинную предметную наглядность, поэтому их знания приобретают конкретность.

Музей является для учащихся источником новых знаний. Его привлекательность в значительной степени обусловлена возможностью знакомства с неизвестными ранее предметами и явлениями. Удивление, любопытство, интерес

возникают как реакция на то, что можно увидеть только в музее, и становятся толчком для активизации познавательных интересов. Специфика познавательного процесса в музее физических приборов проявляется в том, что здесь знания о явлениях – а они зачастую имеются у учащихся хотя бы в обобщенном виде – подкрепляются впечатлениями о предметах.

Мы сотрудничаем со школами города и области, участвуем в проведении Дней открытых дверей. Музей лекционных демонстраций и физических приборов физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» открыт для взаимного сотрудничества.

Список литературы

1. История Саратовского университета. 1909–2009 : в 2 т. Саратов : Изд-во Саратовского университета, 2009. Т. 1 : 1909–1945. 296 с.
2. История Саратовского университета. 1909–2009 : в 2 т. Саратов : Изд-во Саратовского университета, 2009. Т. 2 : 1945–2009. 348 с.
3. Зёрнов В. Д. Записки русского интеллигента. М. : Индрик, 2005. 400 с.
4. Музей физических приборов. URL: <http://www.sgu.ru/node/42761> (дата обращения: 12.04.2012).
5. Трындин Е. Н., Морозова С. Г. Фирма Трындиных : «...прилагать все старания к успеху и процветанию...». М. : Политехн. музей, 2011. 256 с.
6. Catalogue J. Carpentier : Ingenieur Constructeur. Paris, 1912.
7. Нормальный списокъ приборовъ и инструментовъ для физических кабинетовъ, изготовляемый согласно предложению г. министра народного просвещения отъ 13-го мая 1898 г. Прейсъ-курантъ № 69. Музей физических приборов.
8. Каталогъ микроскоповъ, микротомовъ, бактериологических аппаратовъ, лабораторных принадлежностей : Магазин и фабрика медицинских инструментовъ и бактериологических аппаратовъ Е. С. Трындина С-вей. М., 1913. 94 с.



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Аникин Анатолий Афанасьевич – Саратовский аграрный университет им. Н. И. Вавилова, кафедра технологии машиностроения и конструкционных материалов, профессор. E-mail: dtkm64@mail.ru

Анисимов Илья Андреевич – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, инженер. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Афанасьев Михаил Сергеевич – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, старший научный сотрудник. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Бабков Лев Михайлович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, зав. кафедрой теоретической физики. E-mail: babkov@sgu.ru

Белоглазов Валентин Иванович – ООО НПП «Наноструктурная технология стекла» (Саратов), директор. E-mail: Beloglazovvi@yandex.ru

Башкатов Алексей Николаевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра оптики и биофотоники, доцент. E-mail: a.n.bashkatov@mail.ru

Биленко Давид Исакович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, профессор. E-mail: gribovan@mail.ru

Блинкова Анастасия Юрьевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра компьютерной алгебры и теории чисел, студентка. E-mail: anblinkova@yandex.ru

Бучарская Алла Борисовна – Научно-образовательный центр фундаментальной медицины и нанотехнологий (Саратов), руководитель центра. E-mail: allaalla_72@mail.ru

Бушуев Николай Александрович – ОАО «НПП Алмаз» (Саратов), генеральный директор. E-mail: almaz@overta.ru

Вениг Сергей Борисович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, декан. E-mail: fnbmt@mail.ru

Генина Элина Алексеевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра оптики и биофотоники, доцент. E-mail: eagenina@yandex.ru

Георгиева Анастасия Игоревна – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, инженер. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Грибов Андрей Николаевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, аспирант. E-mail: gribovan@mail.ru

Давидович Михаил Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра радиотехники и электродинамики, профессор. E-mail: DavidovichMV@info.sgu.ru

Данке Ольга Геннадьевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра общей физики, зав. музеем. E-mail: odanke@mail.ru

Джалмухамбетова Елена Аззатулаевна – Астраханский государственный университет, кафедра общей физики, доцент. E-mail: pashaekin@yandex.ru

Дихт Наталья Ивановна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра эндокринологии, ассистент. E-mail: n.dikht@mail.ru

Ермакова Анна Михайловна – ООО НПП «Наноструктурная технология стекла» (Саратов), младший научный сотрудник. E-mail: ngt2005@yandex.ru

Занишевская Анастасия Андреевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра оптики и биофотоники, студентка. E-mail: zan-anastasiya@yandex.ru

Иванов Сергей Викторович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра математического и компьютерного моделирования, старший преподаватель. E-mail: evilgraywolf@gmail.com

Ивлиева Ирина Валерьевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра прикладной физики, магистрантка. E-mail: babkov@sgu.ru

Игнатьев Александр Анатольевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра общей физики, зав. кафедрой. E-mail: IgnatievAA@info.sgu.ru

Ковалев Александр Демьянович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра математического и компьютерного моделирования, доцент. E-mail: irinakovaleva1406@gmail.com

Конюхов Андрей Иванович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, базовая кафедра компьютерной физики и метаматериалов, доцент. E-mail: KonukhovAI@info.sgu.ru

Королевич Майя Васильевна – Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (Минск), ведущий научный сотрудник. E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by

Куликов Михаил Николаевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра общей физики, профессор. E-mail: odanke@mail.ru



Кун Сян Мяо – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра патологической анатомии, аспирант. E-mail: kobayakawamiyuki@sina.com

Левашов Сергей Александрович – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, инженер. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Мажирина Юлия Александровна – Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., кафедра приборостроения, доцент. E-mail: mazhirina@mail.ru

Малинин Антон Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра оптики и биофотоники, аспирант. E-mail: malinin_student@mail.ru

Маслякова Галина Никифоровна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра патологической анатомии, зав. кафедрой. E-mail: gmaslyakova@yandex.ru

Матвеева Ольга Викторовна – Научно-образовательный центр фундаментальной медицины и нанотехнологий (Саратов), научный сотрудник. E-mail: ol-sar@bk.ru

Мельников Леонид Аркадьевич – Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., зав. кафедрой приборостроения. E-mail: lam_pels@yandex.ru

Мисюрин Артём Геннадиевич – Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., кафедра информационной безопасности автоматизированных систем, аспирант. E-mail: drdoomenator@yandex.ru

Могилевич Лев Ильич – Московский государственный университет путей сообщения (Поволжский филиал) (Саратов), кафедра высшей и прикладной математики, профессор. E-mail: Mogilevich@sgu.ru

Набиев Асаф Энвер Оглы – Азербайджанский государственный педагогический университет (Баку), доцент. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Наволокин Никита Александрович – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра патологической анатомии, студент. E-mail: navolokin1@rambler.ru

Пластун Александр Сергеевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, базовая кафедра компьютерной физики и метаматериалов, аспирант. E-mail: plastun_alex@mail.ru

Пластун Инна Львовна – Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., кафедра информационной безопасности автоматизированных систем, доцент. E-mail: inna_pls@mail.ru

Силохин Игорь Юрьевич – ООО НПП «Наноструктурная технология стекла» (Саратов), младший научный сотрудник. E-mail: silohin@list.ru

Скибина Юлия Сергеевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра оптики и биофотоники, научный сотрудник. E-mail: skibinajs@yandex.ru

Сулейманова Лейла Вахидовна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра патологической анатомии, доцент. E-mail: leylasuleymanova@mail.ru

Терентюк Георгий Сергеевич – Научно-образовательный центр фундаментальной медицины и нанотехнологий (Саратов), научный сотрудник. E-mail: vetklinika@front.ru

Тучин Валерий Викторович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра оптики и биофотоники, зав. кафедрой. E-mail: tuchinvv@mail.ru

Уманский Игорь Маркович – Саратовский государственный социально-экономический университет, кафедра физики, профессор. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Хлебцов Борис Николаевич – Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), лаборатория нанобиотехнологии, старший научный сотрудник. E-mail: institute@ibppm.sgu.ru

Хлебцов Николай Григорьевич – Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), лаборатория нанобиотехнологии, зав. лабораторией. E-mail: institute@ibppm.sgu.ru

Хохлов Артур Вениаминович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра радиофизики и нелинейной динамики, профессор. E-mail: av@chaos.ssu.runnet.ru

Чайников Михаил Валерьевич – ООО НПП «Наноструктурная технология стекла» (Саратов), заместитель начальника научно-исследовательского отдела. E-mail: ngf2005@yandex.ru

Чучева Галина Викторовна – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, ученый секретарь. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Шиловский Павел Александрович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра основ проектирования приборов СВЧ, аспирант. E-mail: almaz@overta.ru

Элькин Михаил Давыдович – Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., кафедра технической физики и информационных технологий, профессор. E-mail: elkinmd@mail.ru

Элькин Павел Михайлович – Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., кафедра технической физики и информационных технологий, доцент. E-mail: pashaelkin@yandex.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Afanas'ev Mikhail Sergeevich – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, senior researcher. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Anikin Anatoly Afanasi'evich – Saratov State Agrarian University, department of mechanical engineering and construction materials, professor. E-mail: dtkm64@mail.ru

Anisimov Ilya Andreevich – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, engineer. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Babkov Lev Mikhailovich – Saratov State University, department of theoretical physics, head of department E-mail: babkov@sgu.ru

Bashkatov Alexey Nikolaevich – Saratov State University, department of optics and biophotonics, lecturer. E-mail: a.n.bashkatov@mail.ru

Beloglazov Valentin Ivanovich – SPE Nanostructured Glass Technology, Saratov, director. E-mail: Beloglazovvi@yandex.ru

Bilenko David Isakovich – Saratov State University, department of materials science, technology, and quality control, professor. E-mail: bil@sgu.ru

Blinkova Anastasia Yurievna – Saratov State University, department of computer algebra and number theory, student. E-mail: anblinkova@yandex.ru

Bucharskaya Alla Borisovna – Research and Education Center of Basic Medicine and Nanotechnology, Saratov, head of center. E-mail: allaalla_72@mail.ru

Bushuev Nikolai Alexandrovich – PC SPA «Almaz», Saratov, general director. E-mail: almaz@overta.ru

Chainikov Mikhail Valerievich – SPE Nanostructured Glass Technology, Saratov, deputy head of the research department. E-mail: ngt2005@yandex.ru

Chucheva Galina Victorovna – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, scientific secretary. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Danke Olga Gennadievna – Saratov State University, department of general physics, head of museum. E-mail: odanke@mail.ru

Davidovich Mikhail Vladimirovich – Saratov State University, department of radio engineering and electrodynamics, professor. E-mail: DavidovichMV@info.sgu.ru

Diht Natalja Ivanovna – Saratov State Medical University, department of endocrinology, assistant. E-mail: n.dikht@mail.ru

Djalruhambetova Elena Azzatulaevna – Astrahan State University, department of general physics, lecturer. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Elkin Mihail Davidovich – Saratov State Technical University, department of technical physics and information technologies, professor. E-mail: elkinmd@mail.ru

Elkin Pavel Mihaylovich – Saratov State Technical University, department of technical physics and information technologies, lecturer. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Ermakova Anna Mikhailovna – SPE Nanostructured Glass Technology, Saratov, junior researcher. E-mail: ngt2005@yandex.ru

Genina Elina Alexeevna – Saratov State University, department of optics and biophotonics, lecturer. E-mail: eagenina@yandex.ru

Georgieva Anastasiya Igorevna – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, engineer. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Gribov Andrei Nicolaevich – Saratov State University, department of materials science, technology, and quality control, graduate student. Email: gribovan@mail.ru

Ignatiev Alexander Anatoljevich – Saratov State University, department of general physics, head of department. E-mail: IgnatievAA@info.sgu.ru

Ivanov Sergey Viktorovich – Saratov State University, department of mathematical and computer modeling, senior lecturer. E-mail: evilgraywolf@gmail.com

Ivlieva Irina Valer'evna – Saratov State University, chair of applied physics, magister. E-mail: babkov@sgu.ru

Khlebzov Boris Nikolaevich – Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms RAS, Saratov, laboratory of nanobiotechnology, senior research assistant. E-mail: institute@ibppm.sgu.ru

Khlebzov Nikolai Grigorjevich – Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms RAS, Saratov, laboratory of nanobiotechnology, head of laboratory. E-mail: institute@ibppm.sgu.ru

Khokhlov Artur Veniaminovich – Saratov State University, department of radiophysics and nonlinear dynamics, professor. E-mail: av@chaos.ssu.runnet.ru

Konyukhov Andrey Ivanovich – Saratov State University, department of computer physics and metamaterials, PhD, associated professor. E-mail: KonukhovAI@info.sgu.ru



Korolevich Maiya Vasil'evna – B. I. Stepanov Institute of Physics NAS Belarus, Minck, leader research. E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by

Kovalev Alexander Demyanovich – Saratov State University, department of mathematical and computer modeling, lecturer. E-mail: irinakovaleva1406@gmail.com

Kong Xiang Miao – Saratov State Medical University, department of pathological anatomy, postgraduate student. E-mail: kobayakawamiyuki@sina.com

Kulikov Michail Nikolaevich – Saratov State University, department of general physics, professor. E-mail: odanke@mail.ru

Levashov Sergey Aleksandrovich – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, engineer. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Malinin Anton Vladimirovich – Saratov State University, department of optics and biophotonics, postgraduate student. E-mail: malinin_student@mail.ru

Maslyakova Galina Nikiforovna – Saratov State Medical University, department of pathological anatomy, head of department. E-mail: gmaslyakova@yandex.ru

Matveeva Olga Viktorovna – Research and Education Center of Basic Medicine and Nanotechnology, Saratov, reseacher. E-mail: ol-sar@bk.ru

Mazhirina Julia Aleksndrovna – Saratov State Technical University, department of instrumentation, lecturer. E-mail: mazhirina@mail.ru

Melnikov Leonid Arkadieвич – Saratov State Technical University, department of instrumentation, head of department, professor. E-mail: lam_pels@yandex.ru

Misurin Artem Gennadievich – Saratov State Technical University, department of automatic systems security, post-graduate student. E-mail: drdoomenator@yandex.ru

Mogilevich Lev Ilyich – Moscow State University of Railway Transport (Volga Branch), department of higher and applied mathematics, professor. E-mail: Mogilevich@sgu.ru

Nabiev Asaf – Azerbaijan State Pedagogical University (Baku), lecturer. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Navolokin Nikita Alexandrovich – Saratov State Medical University, department of pathological anatomy, student. E-mail: ol-sar@bk.ru

Plastun Aleksander Sergeevich – Saratov State University, department of computer physics and metamaterials, postgraduate student. E-mail: plastun_alex@mail.ru

Plastun Inna Lvovna – Saratov State Technical University, department of automatic systems security, lecturer. E-mail: inna_pls@mail.ru

Silohin Igor Yurievich – SPE Nanostructured Glass Technology, Saratov, junior researcher. E-mail: silohin@list.ru

Skibina Yulia Sergeevna – Saratov State University, department of optics and biophotonics, reseacher. E-mail: skibinajs@yandex.ru

Shilovsky Pavel Alexandrovich – Saratov State University, department bases electronic design, postgraduate student. E-mail: almaz@overta.ru

Suleymanova Leyla Vakhidovna – Saratov State Medical University, department of pathological anatomy, lecturer. E-mail: leylasuleymanova@mail.ru

Terentyuk Georgiy Sergeevich – Research and Education Center of Basic Medicine and Nanotechnology, Saratov, reseacher. E-mail: vetklinika@front.ru

Tuchin Valery Victorovich – Saratov State University, department of optics and biophotonics, head of department. E-mail: tuchinvv@mail.ru

Umansky Igor Markovich – Saratov State Social-Economical University, departament of physics, professor. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Venig Sergey Borisovich – Saratov State University, dean of nano-and biomedical technologies. E-mail: sergey.venig@gmail.com

Zanishevskaya Anastasia Andreevna – Saratov State University, department of optics and biophotonics, student. E-mail: zan-anastasiya@yandex.ru



Подписка на I полугодие 2013 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36015,
раздел 39 «Физико-математические науки. Химические науки».
Журнал выходит 2 раза в год.

Подписка оформляется по заявочным письмам
непосредственно в редакции журнала.

Заявки направлять по адресу:

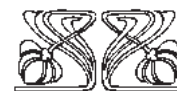
410012, Саратов, Астраханская, 83.

Редакция журнала «Известия Саратовского университета».

Тел. (845-2) 52-26-85, 52-50-04; факс (845-2) 27-85-29;

e-mail: tmf@sgu.ru

Каталожная цена одного выпуска 300 руб.



ПРИЛОЖЕНИЯ

