



СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Физика

- Анищенко В. С., Астахов С. В., Боев Я. И., Бирюкова Н. И., Стрелкова Г. И.** Статистика возвратов Пуанкаре с учётом воздействия флуктуаций 5
- Зайко Ю. Н.** Проблема полноты передаваемой информации 15
- Сироткин О. Л.** Исследование условий стационарности моментов случайного процесса, имеющего в своей структуре мультипликативный дихотомический шум с функцией распределения Эрланга первого порядка и параметры, связанные пропорцией золотого сечения 21
- Ерохин П. С., Уткин Д. В., Кузнецов О. С., Коннов Н. П., Осина Н. А.** Применение методов атомно-силовой микроскопии для определения воздействия антибактериальных препаратов на микробную клетку (на примере *E. coli* и цефалоспоринов I поколения) 28
- Гавва С. П.** Интенсивности спектральных линий возмущенных колебательных переходов в основных полосах поглощения многоатомных молекул 34
- Элькин П. М., Пулин В. Ф., Березин В. И.** Системный анализ колебательных спектров димеров 5X-замещенных урацила 39

Материалы Международного научного семинара

- Горин Д. А., Вениг С. Б.** Международное сотрудничество ученых Саратовского государственного университета в области нанотехнологий 46
- Сердобинцев А. А., Вениг С. Б., Александров В. А., Митин Д. М., Веселов А. Г., Кирясова О. А., Елманов В. И.** Формирование модифицированных материалов в потоках низкотемпературной плазмы 47
- Воронин Д. В., Садовников А. В., Бегинин Е. Н., Шукин Д. Г., Горин Д. А.** Магнитные композиты с наночастицами магнетита: получение, управление физическими свойствами, применение 50
- Горбачев И. А., Чумаков А. С., Ермаков А. В., Ким В. П., Сперанская Е. С., Горячева И. Ю., Глуховской Е. Г.** Исследование многослойных структур на основе пленок Ленгмюра–Блоджетт, содержащих квантовые точки CdSe/ZnS 54
- Ермаков А. В., Ким В. П., Чумаков А. С., Горбачев И. А., Горин Д. А., Савонин А. А., Видяшева И. В., Хомутов Г. Б., Глуховской Е. Г.** Управление целостностью наноконструктивных микроструктур на основе липидов, полимеров и неорганических наночастиц в электрическом поле 57
- Сергеева А. С., Горин Д. А.** Применение покрытий, сформированных методом полиионной сборки, в электронике 61
- Северюхина А. Н., Свенская Ю. И., Горин Д. А.** Композитные нетканые материалы с включением микрочастиц для нужд регенеративной медицины 67
- Климова С. А., Иноземцева О. А., Герман С. В., Скосырева Т. С., Пеганов А. Д.** Инаноконструктивные ленгмюровские слои на основе молекулярных щеток 69
- Стецюра С. В., Буланов М. С., Мальяр И. В.** Внутренние и внешние электростатические поля как факторы формирования покрытий из полиэлектролитных молекул 71
- Скапцов А. А., Волкова Е. К., Галушка В. В., Видяшева И. В., Захаревич А. М., Конюхова Ю. Г., Кочубей В. И.** Влияние температуры и окружения на люминесцентные свойства наночастиц ZnCdS 77
- Чумаков А. С., Горбачев И. А., Ермаков А. В., Ким В. П., Глуховской Е. Г.** Ленгмюровские монослои в электрическом поле 80
- Стецюра И. Ю., Горин Д. А.** Различные типы платформ для гигантского комбинационного рассеяния и их применение 84

Приложения

Потери науки

- Памяти Прозоркевича Александра Васильевича 88
- Памяти Максимовой Ирины Леонидовны 90

Сведения об авторах

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

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

Индекс издания по каталогу
ОАО Агентства «Роспечать» 36015,
раздел 39 «Физико-математические
науки. Химические науки».
Журнал выходит 2 раза в год.

Заведующий редакцией
Бучко Ирина Юрьевна

Редактор
Бучко Ирина Юрьевна

Художник
Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист
Степанова Наталия Ивановна

Верстка
Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор
Ковалева Наталья Владимировна

Корректор
Крылова Инна Геннадиевна

Адрес редакции:
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Издательство Саратовского
университета
Тел.: (845-2) 52-26-89, 52-26-85

Подписано в печать 22.10.2013.
Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 11,16 (12,0).
Тираж 500 экз. Заказ 71.

Отпечатано в типографии
Издательства Саратовского
университета

© Саратовский государственный
университет, 2013



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует на русском и английском языках научные статьи по физике, содержащие новые результаты исследований, статьи учебно-методического характера, содержащие инновационную компоненту, статьи по методологии разделов физической науки, статьи, отражающие хронику научных мероприятий и важных событий в жизни физического сообщества. Материалы, ранее опубликованные или представленные для публикации в другие журналы, к рассмотрению не принимаются.

Рекомендуемый объем статьи – до 16 страниц текста, 5 рисунков и 4 таблицы, объем краткого сообщения – до 6 страниц текста, 2 рисунка и 2 таблицы. Таблицы не должны превышать 20% общего объема статьи.

На русском языке статья содержит: УДК, заглавие, инициалы и фамилии авторов, название их места работы, электронный адрес автора, с которым ведётся переписка, аннотацию (около 12 строк), ключевые слова (не более 15), текст, благодарности и ссылки на гранты, список литературы.

На английском языке необходимо продублировать: заглавие, инициалы и фамилии авторов, аннотацию, ключевые слова.

Редакция рекомендует авторам структурировать текст, используя подзаголовки. Текст должен быть набран и напечатан через 1,5 интервала на бумаге формата А4 с полями 2,5 см, шрифт Times New Roman, размер шрифта основного текста – 14, второстепенного (аннотация, ключевые слова, сноски, таблицы, подписи к рисункам, приложения, список литературы, примечания) – 12; все страницы рукописи, таблицы, рисунки, следует пронумеровать. Таблицы и рисунки представляются отдельно от текста, таблица должна иметь заголовок, на обратной стороне рисунка следует указать его номер, фамилию первого автора. Нумерация источников в списке литературы должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте, ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Для публикации статьи необходимо представить в редакцию:

– подписанный авторами текст статьи, включая резюме и ключевые слова, таблицы, рисунки и подписи к ним (2 экз.);

– сведения об авторах на русском и английском языках: фамилия, имя, отчество, место работы, должность, ученые степень и звание, служебные адреса и телефоны, адреса электронной почты, указать автора, ответственного за переписку с редакцией (1 экз.);

– файлы всех вышеперечисленных материалов в форме документа Microsoft Word doc или Word docx;

– направление от организации (1 экз.);

– внешнюю рецензию, заверенную в установленном порядке.

Все перечисленные материалы следует посылать по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, физический факультет, журнал «Известия Саратовского университета. Серия Физика», главному редактору; электронную версию – по адресу: babkov@sgu.ru и aegopost-isv@mail.ru.

Материалы, не соответствующие настоящим правилам, редакцией не рассматриваются.

Сайт журнала: <http://www.sgu.ru/journal/izvestiya/phys>

CONTENTS

Scientific Part

Physics

- Anishchenko V. S., Astakhov S. V., Boev Y. I., Birukova N. I., Strelkova G. I.** Statistics of Poincare Recurrence with Considering Effect of Fluctuations 5
- Zayko Y. N.** Completeness' Problem of Being Transmitted Information 15
- Sirotkin O. L.** Investigating Stationary Conditions for Moments of Stochastic Process, Driven by Multiplicative Dichotomous Noise and Featuring Erlang First-order Distribution Function, Conditions Related by Golden Ratio 21
- Erokhin P. S., Utkin D. V., Kuznetsov O. S., Konnov N. P., Osina N. A.** Application of Atomic Force Microscopy for Detection of Influence of Antibiotic Upon the Microbial Cell (on the Model of E.coli and I Generation Cephalosporins) 28
- Gawa S. P.** Intensity of Spectral Lines Perturbed Vibrational Transitions States of the Main Absorption Bands Polyatomic Molecules 34
- Elkin P. M., Pulin V. F., Berezin V. I.** System's Analysis of Vibrational Spectra in Dimmers of 5X-Substituted Uracile 39

Proceedings of International Scientific Seminar

- Gorin D. A., Venig S. B.** International Collaboration of Scientists at Saratov State University in the Nanotechnology 46
- Serdobintsev A. A., Venig S. B., Alexandrov V. A., Mitin D. M., Veselov A. G., Kiryasova O. A., Elmanov V. I.** Formation of Modified Materials in Flows of Low-temperature Plasma 47
- Voronin D. V., Sadovnikov A. V., Beginin E. N., Shchukin D. G., Gorin D. A.** Magnetic Composites with Embedded Magnetite Nanoparticles: Preparation, Control of Physical Properties, Applications 50
- Gorbachev I. A., Chumakov A. S., Ermakov A. V., Kim V. P., Speranskaya E. S., Goryacheva I. Yu., Glukhovskoy E. G.** Investigation of Multilayers Structures Based on the Langmuir–Blodgett Films of CdSe/ZnS Quantum Dots 54
- Ermakov A. V., Kim V. P., Chumakov A. S., Gorbachev I. A., Gorin D. A., Savonin A. A., Vidyasheva I. V., Khomutov G. B., Glukhovskoy E. G.** Integrity Management of Nanocomposite Microstructures Based on Lipids, Polymers and Inorganic Nanoparticles Through Electric Field 57
- Sergeeva A. S., Gorin D. A.** Coatings Formed by Polyionic Assembly and its Electronic Application 61
- Severyukhina A. N., Svenskaya Yu. I., Gorin D. A.** Composite Nonwoven Materials with Microparticles for Regenerative Surgery 67
- Klimova S. A., Inozemtseva O. A., German S. V., Scosyreva T. S., Peganov A. D.** Nanocomposite Langmuir Layers Based on Molecular Brushes 69
- Stetsyura S. V., Bulanov M. S., Malyar I. V.** The Impact of External and Internal Electrostatic Fields on Formation of Polyelectrolyte Molecules Coatings 71
- Skaptsov A. A., Volkova E. K., Galushka V. V., Vidyasheva I. V., Zakharevich A. M., Konyukhova J. G., Kochubey V. I.** Influence of Environment and Temperature on the Luminescent Properties of ZnCdS Nanoparticles 77
- Chumakov A. S., Gorbachev I. A., Ermakov A. V., Kim V. P., Glukhovskoy E. G.** Langmuir Monolayers in the Electric Field 80
- Stetciura I. Y., Gorin D. A.** Different Types of Surface Enhancement Raman Scattering Platforms and their Applications 84

Appendics

Obituaries

- The Memory of Prozorkevich Alexandr Vasil'evich 88
- The Memory of Maximova Irina leonidovna 90

Information about the Authors

92



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ»**

Главный редактор

Коссович Леонид Юрьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

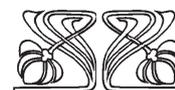
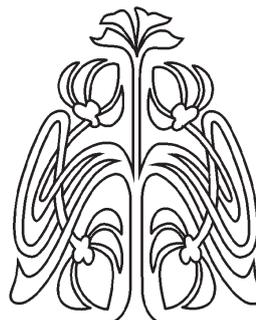
Усанов Дмитрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Клюков Василий Тихонович, доктор филол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Аврус Анатолий Ихильевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)
Аксеновская Людмила Николаевна, доктор психол. наук, профессор (Саратов, Россия)
Аникин Валерий Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Балаш Ольга Сергеевна, кандидат экон. наук, доцент (Саратов, Россия)
Бучко Ирина Юрьевна, директор Издательства Саратовского университета (Саратов, Россия)
Вениг Сергей Борисович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Волкова Елена Николаевна, кандидат геол.-минерал. наук, доцент (Саратов, Россия)
Голуб Юрий Григорьевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)
Захаров Андрей Михайлович, кандидат физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)
Ивченков Сергей Григорьевич, доктор социол. наук, профессор (Саратов, Россия)
Комкова Галина Николаевна, доктор юрид. наук, профессор (Саратов, Россия)
Лебедева Ирина Владимировна, директор Зональной научной библиотеки (Саратов, Россия)
Левин Юрий Иванович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Макаров Владимир Зиновьевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)
Монахов Сергей Юрьевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)
Орлов Михаил Олегович, доктор филос. наук, профессор (Саратов, Россия)
Прозоров Валерий Владимирович, доктор филол. наук, профессор (Саратов, Россия)
Проخورов Дмитрий Валентинович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Федотова Ольга Васильевна, доктор хим. наук, профессор (Саратов, Россия)
Федорова Антонина Гавриловна, кандидат физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)
Черевичко Татьяна Викторовна, доктор экон. наук, профессор (Саратов, Россия)
Шатилова Алла Валерьевна, кандидат пед. наук, доцент (Саратов, Россия)
Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биол. наук, профессор (Саратов, Россия)



EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL

«IZVESTIYA SARATOVSKOGO UNIVERSITETA. NEW SERIES»

Editor-in-Chief – Kossovich L. Yu. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Usanov D. A. (Saratov, Russia)

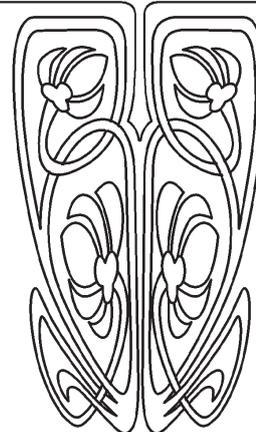
Executive Secretary – Klokov V. T. (Saratov, Russia)

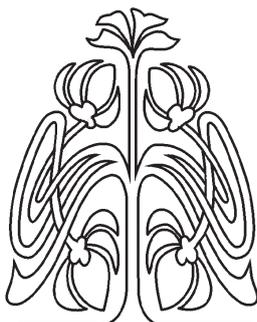
Members of the Editorial Board:

Avrus A. I. (Saratov, Russia)
Aksenovskaya L. N. (Saratov, Russia)
Anikin V. M. (Saratov, Russia)
Balash O. S. (Saratov, Russia)
Buchko I. Yu. (Saratov, Russia)
Venig S. B. (Saratov, Russia)
Volkova E. N. (Saratov, Russia)
Golub Yu. G. (Saratov, Russia)
Zakharov A. M. (Saratov, Russia)
Ivchenkov S. G. (Saratov, Russia)
Komkova G. N. (Saratov, Russia)
Lebedeva I. V. (Saratov, Russia)

Levin Yu. I. (Saratov, Russia)
Makarov V. Z. (Saratov, Russia)
Monakhov S. Yu. (Saratov, Russia)
Orlov M. O. (Saratov, Russia)
Prozorov V. V. (Saratov, Russia)
Prokhorov D. V. (Saratov, Russia)
Fedotova O. V. (Saratov, Russia)
Fedorova A. G. (Saratov, Russia)
Cherevichko T. V. (Saratov, Russia)
Shatilova A. V. (Saratov, Russia)
Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)

**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ.
СЕРИЯ: ФИЗИКА»**

Главный редактор

Бабков Лев Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

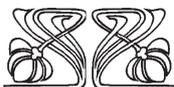
Заместители главного редактора

Анищенко Вадим Семенович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

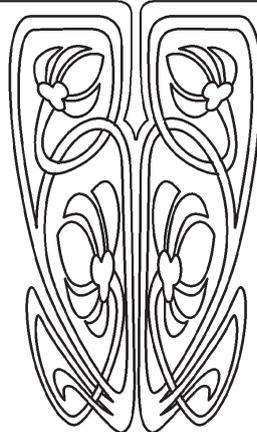
Тучин Валерий Викторович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Прозоркевич Александр Васильевич, доктор физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**



Члены редакционной коллегии:

Аникин Валерий Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Виницкий Сергей Ильич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Дубна, Россия)

Горохов Александр Викторович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Самара, Россия)

Грибов Лев Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор, чл.-корр. РАН
(Москва, Россия)

Давидович Михаил Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Кудряшов Валерий Павлович, доктор техн. наук (Саратов, Россия)

Мельников Леонид Аркадьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Скрипаль Александр Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Филимонов Юрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шараевский Юрий Павлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA SARATOVSKOGO UNIVERSITETA. NEW SERIES.
SERIES: PHYSICS»**

Editor-in-Chief – Babkov L. M. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Anishchenko V. S. (Saratov, Russia)

Tuchin V. V. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Prozorkevich A. V. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Anikin V. M. (Saratov, Russia)

Vinitsky S. I. (Dubna, Russia)

Gorokhov A. V. (Samara, Russia)

Gribov L. A. (Moscow, Russia)

Davidovich M. V. (Saratov, Russia)

Kudryashov V. P. (Saratov, Russia)

Melnikov L. A. (Saratov, Russia)

Skripal A. V. (Saratov, Russia)

Filimonov Yu. A. (Saratov, Russia)

Sharaevsky Yu. P. (Saratov, Russia)



ФИЗИКА

УДК 537.86

СТАТИСТИКА ВОЗВРАТОВ ПУАНКАРЕ С УЧЁТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

В. С. Анищенко, С. В. Астахов, Я. И. Боев,
Н. И. Бирюкова, Г. И. Стрелкова

Саратовский государственный университет
E-mail: wadim@info.sgu.ru

Методами численного эксперимента получены основные статистические характеристики последовательности времён возвратов Пуанкаре на примере логистического отображения в режиме хаоса. Рассчитаны средние значения, дисперсия и плотность распределения времён возврата и их зависимость от величины области возвращения при локальном подходе. Получены значения размерности Афраймовича–Песина как в случае нулевой, так и положительной топологической энтропии аттрактора системы. Подтверждено соответствие размерности Афраймовича–Песина показателю Ляпунова (глобальный подход). Исследованы закономерности влияния шумового воздействия на статистику времён возврата как при локальном, так и глобальном подходе. Рассмотрены примеры использования теории возвратов Пуанкаре для диагностики эффекта стохастического резонанса, синхронизации хаоса и расчёта фрактальной размерности аттрактора.

Ключевые слова: возвраты Пуанкаре, фрактальная размерность, топологическая энтропия, размерность Афраймовича–Песина, стохастический резонанс, синхронизация.

Statistics of Poincare Recurrence with Considering Effect of Fluctuations

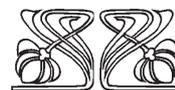
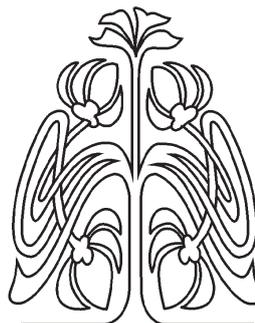
V. S. Anishchenko, S. V. Astakhov, Y. I. Boev,
N. I. Birukova, G. I. Strelkova

The basic statistical characteristics of Poincare recurrence are obtained numerically for the logistic map in a chaotic regime. The mean values, variation and recurrence distribution density are calculated and their dependence on a return size is analysed. Afraimovich–Pesin dimension values are obtained. It is verified that the Afraimovich–Pesin dimension corresponds to the Lyapunov exponent. The peculiarities of the influence of noise on the recurrence statistics are studied in local and global approaches. It is shown that the obtained numerical data fully conform to the theoretical results. It is demonstrated that the Poincare recurrence theory can be applied to diagnose.

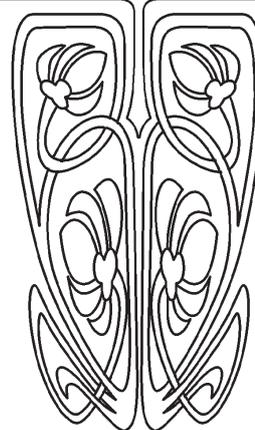
Key words: Poincare recurrence, fractal dimension, topological entropy, Afraimovich–Pesin dimension, stochastic resonance, synchronization.

Введение

Динамические системы со сложным характером траекторий можно описывать с точки зрения геометрии предельных множеств в фазовом пространстве, а также эволюцией фазовых траекторий во времени. Одной из фундаментальных особенностей временной динамики систем является так называемый возврат Пуанкаре. Возвращаемость по Пуанкаре означает, что практически любая траектория, стартующая из некоторой точки \vec{x}_0 предельного множества, во времени бесконечное число раз пройдёт сколь угодно близко от начального состояния. Такие движения в динамических системах Пуанкаре назвал устойчивыми по Пуассону [1].



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Проблема возвратов Пуанкаре для эргодических систем с заданной вероятностной мерой полностью решена и описана в математической литературе [2]. Фундаментальным математическим результатом является теорема Каца [3]. Доказано, что среднее время первого возврата Пуанкаре в ε -окрестность заданной точки множества $\langle \tau_r \rangle$ обратно пропорционально вероятности $P(\varepsilon)$:

$$\langle \tau_r(\varepsilon) \rangle = \frac{\beta}{P(\varepsilon)}, \beta = \text{const}. \quad (1)$$

Установлено, что для дискретных систем $\beta = 1$ [3, 4].

Известно, что в общем случае

$$P(\varepsilon) \simeq p(x)\varepsilon^{d_f}, \quad (2)$$

где $p(x)$ – плотность распределения, d_f – фрактальная размерность множества. К подробному анализу (2) мы ещё вернёмся.

Важным математическим результатом является доказательство того, что плотность распределения случайного процесса возвратов для эргодических систем с заданной мерой подчиняется закону [5]:

$$p(\tau_r) = \frac{1}{\langle \tau_r \rangle} \exp\left(-\frac{\tau_r}{\langle \tau_r \rangle}\right), \tau_r \geq \tau_r^*. \quad (3)$$

Здесь $\langle \tau_r \rangle$ – среднее время первого возврата в ε -окрестность, τ_r^* – некоторое значение τ_r . Отметим, что выражение (3) не зависит от размерности исследуемой динамической системы, а также явно не зависит от размера ε . Зависимость от величины ε и от конкретного задания начального состояния входит в (3) через $\langle \tau_r \rangle$. Закон (3) описывает распределение случайной последовательности возвратов в ε -окрестность некоторой точки и справедлив в пределе $\varepsilon \rightarrow 0$ для всех $\tau_r > \tau_r^*$. Выражения (1) и (3) относятся к проблеме возвратов в малую окрестность ε заданной точки исследуемого множества и в этом смысле характеризуют *локальные* свойства возвратов Пуанкаре.

Известен иной подход к проблеме возвратов Пуанкаре, основанный на разбиении всего множества на ε -элементы с последующим усреднением минимальных возвратов по разбиениям. Так как усреднение осуществляется по всему множеству, то такой подход можно назвать *глобальным*. Математическая теория глобального подхода изложена в работах [2, 6]. Рассматриваемое множество фазовых траекторий динамической системы (например, аттрактор системы) покрывается кубиками (или шарами) размером $\varepsilon \ll 1$. Покрытие должно включать всё рассматриваемое множество. Для каждого элемента покрытия ε_i ($i = 1, 2, \dots, m$)

определяется минимальное время первого возврата фазовой траектории в ε_i -окрестность $\tau_{inf}(\varepsilon_i)$. Затем находится среднее минимальное время первого возврата по всему множеству элементов покрытия ε_i :

$$\langle \tau_{inf}(\varepsilon) \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \tau_{inf}(\varepsilon_i). \quad (4)$$

Показано [2], что

$$\langle \tau_{inf}(\varepsilon) \rangle \sim \phi^{-1}(\varepsilon^{\frac{d}{\alpha_c}}), \quad (5)$$

где α_c – размерность последовательности времён возврата, введённая Афраймовичем и Песиным [6–8], d – размерность рассматриваемого множества. Функция ϕ в (5) может быть задана в одной из следующих форм:

$$\phi(t) \sim \frac{1}{t}, \phi(t) \sim e^{-t}, \phi(t) \sim e^{-t^2}, \dots, \quad (6)$$

что зависит от топологической энтропии системы h_T [9], а также от мультифрактальности исследуемого множества, если она имеет место. Если топологическая энтропия $h_T = 0$, то $\phi(t) \sim 1/t$ и из (5) следует

$$\langle \tau_{inf}(\varepsilon) \rangle \sim \varepsilon^{-\frac{d}{\alpha_c}}. \quad (7)$$

Если $h_T > 0$, то наиболее типичным является задание $\phi(t)$ в виде экспоненты $\phi(t) \sim e^{-t}$. В этом случае выражение (5) можно представить в виде [10]:

$$\langle \tau_{inf}(\varepsilon) \rangle \sim -\frac{d}{\alpha_c} \ln \varepsilon. \quad (8)$$

Как известно [11], топологическая энтропия h_T является оценкой сверху энтропии Колмогорова–Синая, которая, в свою очередь, определяется положительными показателями Ляпунова λ^+ . Отсюда, в частности, следует, что для хаотических динамических систем с экспоненциальным разбеганием траекторий топологическая энтропия положительна ($h_T > 0$) и справедливо соотношение (8). Выражение (7) для хаотических систем будет справедливым только для критических значений параметра, при которых энтропия Колмогорова–Синая обращается в нуль.

Отметим одну деталь. При численном моделировании возвратов Пуанкаре применяются алгоритмы и программы, которые не требуют непосредственного знания вероятностной меры. В связи с этим в численных задачах, как правило, не проводится сопоставление результатов анализа с видом и эволюцией вероятностной меры при изменении параметров системы и добавлении внешнего шума. Это сопоставление совершенно необходимо, так как на основе математической те-



ории именно изменения плотности распределения $p(x)$ определяют экспериментальные результаты.

1. Локальный подход. Влияние внешнего шума

Распределение (3) с учётом (1) можно переписать в виде

$$p(\tau_r) = P(\varepsilon, \vec{x}_0) \exp(-P(\varepsilon, \vec{x}_0)\tau_r), \quad (9)$$

где $\beta = 1$ (1).

При экспериментальных исследованиях оказывается удобным рассматривать $\ln p(\tau_r)$, так как график представляет собой прямую линию $y = a - kx$:

$$\ln p(\tau_r) = C - \frac{\tau_r}{\langle \tau_r \rangle}, \quad C = \ln P(\varepsilon, \vec{x}_0) \quad (10)$$

или

$$\ln p(\tau_r) = C - P(\varepsilon, \vec{x}_0)\tau_r. \quad (11)$$

Коэффициент k наклона прямой $\ln p(\tau_r)$ от τ_r выражается как

$$k = -\frac{1}{\langle \tau_r \rangle} = -P(\varepsilon, \vec{x}_0). \quad (12)$$

Если вероятностная мера $p(x)$ задана, то для вероятности $P(\varepsilon, \vec{x}_0)$ получается следующее выражение (2):

$$P(\varepsilon, \vec{x}_0) = \int_{\vec{x}_0 - \frac{\varepsilon}{2}}^{\vec{x}_0 + \frac{\varepsilon}{2}} p(\vec{x}) d\vec{x} \approx p(\vec{x}_0)\varepsilon^{d_f}. \quad (13)$$

где $\varepsilon \ll 1$, d_f – фрактальная размерность предельного множества (аттрактора) в фазовом пространстве системы. Отметим, что для одномерных дискретных отображений с непрерывной и гладкой вероятностной мерой $d_f = 1$, т.е. d_f равно размерности системы $N = 1$. Для многомерных систем $N \geq 2$, $d_f < N$.

Зная закон распределения (3), вычислим дисперсию $\sigma_r^2(\varepsilon, \vec{x}_0)$ как среднее квадратичное отклонение τ_r от $\langle \tau_r \rangle$:

$$\begin{aligned} \sigma_r^2 &= \langle (\tau_r - \langle \tau_r \rangle)^2 \rangle = \\ &= \int_0^\infty p(\tau_r) [\tau_r^2 - \langle \tau_r \rangle^2] d\tau_r = \langle \tau_r \rangle^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Из выражения (1) с учётом (13) для одномерного отображения с хаотическим аттрактором получаем:

$$\langle \tau_r \rangle = [p(x_0)]^{-1} \varepsilon^{-d_f} \quad (15)$$

или

$$\ln \langle \tau_r \rangle = C_1 - d_f \ln \varepsilon. \quad (16)$$

Соответственно для дисперсии получим:

$$\sigma_r^2(\varepsilon, x_0) = \langle \tau_r \rangle^2 = [p(x_0)]^{-2} \varepsilon^{-2d_f} \quad (17)$$

или

$$\ln \sigma_r^2(\varepsilon, x_0) = C_2 - 2d_f \ln \varepsilon \quad (18)$$

Из (16) и (18) следует, что для одномерного отображения с гладкой вероятностной мерой зависимости $\ln \langle \tau_r \rangle$ и $\ln \sigma_r^2(\varepsilon, x_0)$ от величины $\ln \varepsilon$ будут представлять собой прямые линии с наклоном -1 и -2 соответственно, сдвинутые относительно нуля координат на постоянные величины C_1 и C_2 , так как в этом случае $d_f = 1$.

На рис. 1 приведены данные численного эксперимента, проведённого для одномерного отображения

$$x_{n+1} = rx_n(1 - x_n) + \sqrt{2D}\xi_n \quad (19)$$

при значениях параметров $r = 4.0$ и $D = 0$, где D – интенсивность внешнего белого шума ξ_n .

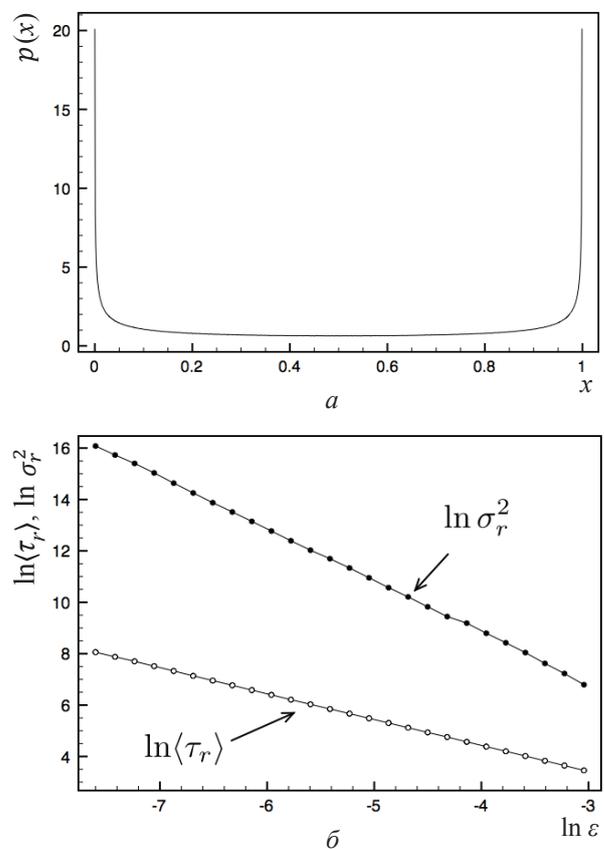


Рис. 1. Плотность распределения $p(x)$ на аттракторе системы (19) (а); зависимости $\ln \langle \tau_r \rangle$ и $\ln \sigma_r^2$ от $\ln \varepsilon$ (б). Наклоны зависимостей -1.008 и -2.0208 соответственно. Значения параметров: $r = 4.0$, $x_0 = 0.5$

На рис. 1, а представлена плотность распределения $p(x)$ на аттракторе системы (19), соответствующая аналитическому выражению $p(x) = (\pi\sqrt{x(1-x)})^{-1}$ [12]. Рис. 1, б иллюстрирует зависимости среднего времени возврата $\ln \langle \tau_r \rangle$ и дисперсии $\ln \sigma_r^2$ от $\ln \varepsilon$. Как видно из графиков, приведённых на рис. 1, б, рассчитанные зависимости как для $\ln \langle \tau_r \rangle$, так и для



$\ln \sigma_r^2$ представляют собой прямые с наклоном $|k| = 1.008$ и $|k| = 2.0208$, что с учётом ошибки счёта полностью соответствует теории (16) и (18) при условии $d_f = 1$.

Данные рис. 1 служат одновременно подтверждением того, что распределение $p(\tau_r)$ (3), с помощью которого получены выражения (16) и (18), является справедливым, включая теорему Каца (1).

Как изменятся описанные закономерности в условия воздействия шума на систему (19), т.е. в случае $D > 0$? Здесь необходимо проанализировать влияние шума на закон (3), теорему Каца (1) и соответственно на вид зависимостей (16) и (18). Отметим, что ряд ответов на поставленные вопросы приведён в работах [13,14], которые мы будем использовать.

Как отмечалось в работе [13], главным фактором является изменение вероятностной меры аттрактора, обусловленное действием шума. На рис. 2, а приведены данные расчёта плотности распределения $p(x)$ для аттрактора системы (19) при $r = 4.0$ и $D = 10^{-3}$. Если сравнить их с рис. 1, а, то можно сказать, что $p(x)$ в присутствии шума существенно меняется. В результате будет меняться и величина вероятности попадания траектории в ε -окрестность начального состояния x_0 (13):

$$P(\varepsilon, x_0, D = 0) \neq P(\varepsilon, x_0, D > 0). \quad (20)$$

Теорема Каца будет справедливой и для зашумлённой системы [14]. Однако в выражении (1) необходимо использовать величину $P(\varepsilon, x_0, D)$ с учётом её изменений, обусловленных действием шума. Аналогично в (13) необходимо использовать плотность $P(x, D)$ для зашумлённой системы:

$$P(\varepsilon, x_0, D) = p(x_0, D) \varepsilon^{d_f}. \quad (21)$$

Таким образом, теорема Каца для зашумлённой системы принимает вид

$$\langle \tau_r \rangle = \frac{1}{p(x_0, D)} \varepsilon^{-d_f}. \quad (22)$$

Естественно предположить, что и распределение $p(\tau_r)$ (см. формулу (3)) останется справедливым, если входящий в (3) коэффициент $\langle \tau_r \rangle$ будет рассчитан с учётом влияния шума на соотношение (22):

$$p(\tau_r) = \frac{1}{\langle \tau_r(D) \rangle} \exp\left(-\frac{\tau_r}{\langle \tau_r(D) \rangle}\right). \quad (23)$$

Если предположить, что закон (23) выполняется, то выражения (16) и (18) для $\langle \tau_r \rangle$ и σ_r^2 также будут справедливы, причём влияние шума приведёт лишь к изменениям коэффициентов C_1 и C_2 , а

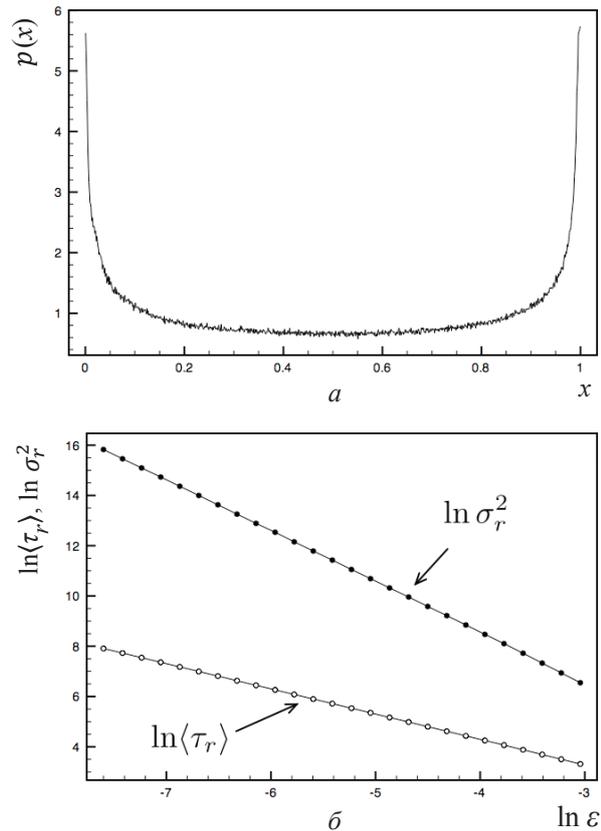


Рис. 2. Плотность распределения $p(x)$ на аттракторе зашумлённой системы (19) (а); зависимости $\ln \langle \tau_r \rangle$ и $\ln \sigma_r^2$ от $\ln \varepsilon$ (б). Наклоны зависимостей: -1.005 и -2.0267 соответственно. Значения параметров: $r = 4.0, D = 10^{-3}$

линейная зависимость от $\ln \varepsilon$ сохранится, как и величина наклонов d_f и $2d_f$. В [15] показано, что в случае зашумлённых систем $d_f = N$.

Рассуждения и выводы, приведённые выше, не являются строгим доказательством, но могут быть проверены с помощью численного эксперимента. Рассмотрим результаты экспериментов. На рис. 3 приведены данные расчёта распределения $p(\tau_r)$ для случаев $D = 0$ и $D = 10^{-3}$.

Как видно из графиков, экспоненциальный характер зависимостей $p(\tau_r)$ имеет место как в отсутствие, так и при ненулевом уровне шума $D = 10^{-3}$. Более того, в обоих случаях наклон прямых $\ln p(\tau_r)$ от τ_r строго соответствует величине $k = -1/\langle \tau_r \rangle$. В зашумлённой системе $\langle \tau_r \rangle$ уменьшается за счёт возрастания вероятности $P(x_0, \varepsilon, D) > P(x_0, \varepsilon, D = 0)$, что приводит к увеличению наклона графика рис. 3 для зашумлённой системы. Таким образом, экспоненциальный закон распределения (3) оказывается справедливым в случае зашумлённой системы (19), если учесть в выражении (3) изменение величины $\langle \tau_r \rangle$ (см. формулу (23)).

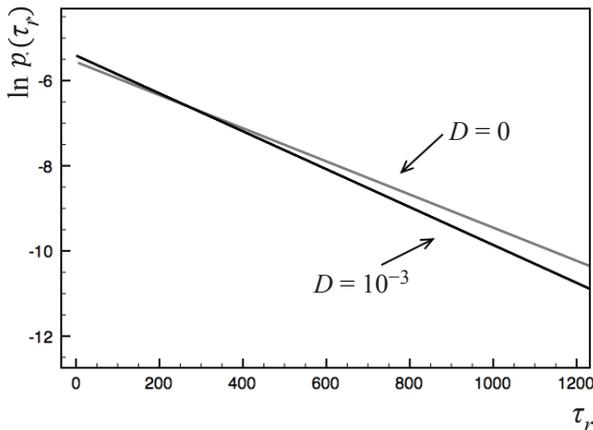


Рис. 3. Результаты аппроксимации данных расчёта плотности распределения $p(\tau_r)$ при $\varepsilon = 0.006$ для случаев $D = 0$ и $D = 10^{-3}$. Наклоны зависимостей: $-3.96 \cdot 10^{-3}$ ($\langle \tau_r \rangle = 252$) и $-4.44 \cdot 10^{-3}$ ($\langle \tau_r \rangle = 225.1$) соответственно

Если это так, то можно ожидать, что графики, представленные на рис. 1, б для случая $D = 0$, будут качественно совпадать с графиками для $\langle \tau_r \rangle$ и σ_r^2 , рассчитанными для зашумлённой системы. Расчёты этот факт подтвердили. На рис. 2, б приведены соответствующие результаты.

Основной вывод можно сформулировать следующим образом. Воздействие шума на режим хаотического аттрактора динамической системы приводит к изменениям в характере плотности распределения $p(x)$. Если это обстоятельство корректно учесть, то из приведённых результатов следует, что теорема Каца и экспоненциальный закон распределения времён возврата $p(\tau_r)$ оказывается справедливым и в случае аддитивного шумового воздействия на систему.

2. Глобальный подход. Размерность Афраймовича–Песина последовательности времён возвратов

При глобальном подходе анализируется процесс возвратов путём усреднения по всему множеству. В этом случае справедливы теоретические результаты (5)–(8). Если множество характеризуется положительной топологической энтропией $h_T > 0$, то справедливо выражение (8). Если $h_T = 0$, то нужно использовать (7). Проиллюстрируем основные теоретические результаты на простом примере отображения (19) в отсутствие шума ($D = 0$). На рис. 4 представлены результаты расчёта зависимости $\langle \tau_{inf} \rangle$ от $\ln \varepsilon$ для $r = 4.0$. Как видно, график аппроксимируется прямой линией с наклоном $k = -1.431$. Если предположить, что в случае $r = 4.0$ размерность $d_f \approx 1.0$, то для размерности

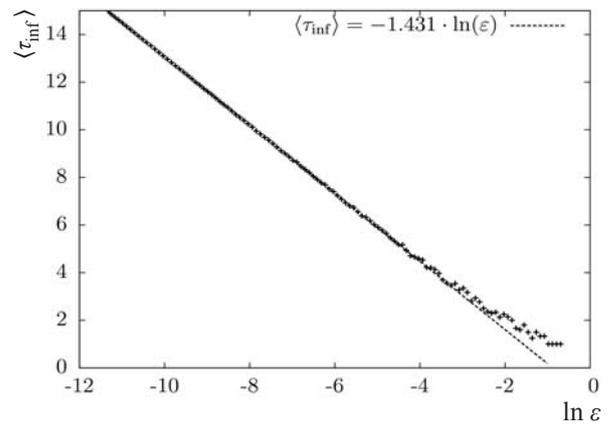


Рис. 4. Зависимость $\langle \tau_{inf} \rangle$ от $\ln \varepsilon$ для отображения (19) для $r = 4.0$, $D = 0$, подтверждающая справедливость соотношения (8)

Афраймовича–Песина (АП-размерности) получаем величину $\alpha_C = 0.698$.

В работе [16] доказано, что для одномерных отображений АП-размерность совпадает по величине с положительным показателем Ляпунова $\alpha_C = \lambda^+$. Расчёты этот факт подтверждают, о чём свидетельствует рис. 5. Из рисунка следует, что для значений $3.6 \leq r \leq 4.0$ рассчитанные значения λ^+ и α_C с точностью до ошибки вычислений совпадают с теоретической аппроксимацией $\lambda^+ = c(r - r^*)^{0.45}$, где критическое значение $r = r^* = 3.57\dots$ [12].

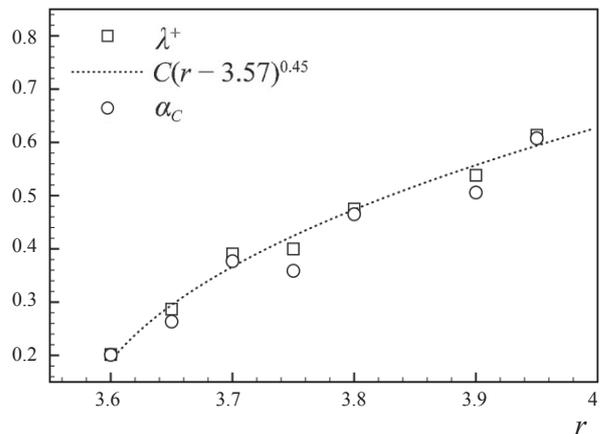


Рис. 5. Зависимость показателя Ляпунова λ^+ и АП-размерности α_C от параметра r отображения (19) при $D = 0$

В критической точке $r^* = 3.57\dots$ аттрактор системы (19) имеет нулевое значение для показателя Ляпунова, и, следовательно, топологическая энтропия будет также равна нулю $h_T = 0$. В этом случае должна выполняться зависимость (7), которую удобно рассматривать в виде



$$\ln \langle \tau_{inf} \rangle \sim -\frac{d_f}{\alpha_C} \ln \varepsilon. \quad (24)$$

Эта зависимость также подтверждается экспериментально, как это следует из рис. 6. Величина наклона экспериментальной прямой (см. рис. 5) $|k| = \frac{d_f}{\alpha_C} = 0.625$. Как известно, размерность аттрактора Фейгенбаума в критической точке $d_f = 0.545$ [12]. Зная величину d_f и величину наклона k , определим значение α_C , которое оказывается равным $\alpha_C = 0.87$. Таким образом, подтверждается теоретический результат (7), из которого следует, что в случае $h_T = \lambda^+ = 0$ (в критической точке $r = r^*$) АП-размерность отлична от нуля и не совпадает с величиной показателя Ляпунова.

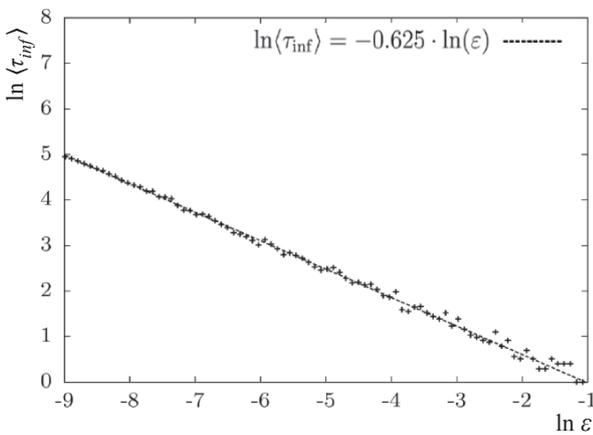


Рис. 6. Зависимость $\ln \langle \tau_{inf} \rangle$ от $\ln \varepsilon$ в критической точке $r^* = 3.57$ отображения (19), подтверждающая справедливость (7)

Оценим влияние шума на характер зависимости (7), на величину АП-размерности α_C и на связь с величиной показателя Ляпунова. Исследования показали, что в условиях воздействия шума линейный характер зависимости (24) сохраняется и в присутствии шума, что даёт возможность расчёта величины наклона графика $k = -d_f / \alpha_C$. Учитывая, что в присутствии шума $d_f = 1$, легко можно определить α_C .

Расчёты показали, что в присутствии шума связь между показателями Ляпунова и величиной АП-размерности α_C нарушается. Об этом свидетельствуют данные, приведённые на рис. 7. Видно, что с увеличением интенсивности шума D размерности α_C экспоненциально возрастает, в то время как величина показателя Ляпунова в зашумлённой системе практически не зависит от интенсивности шума, оставаясь приближённо

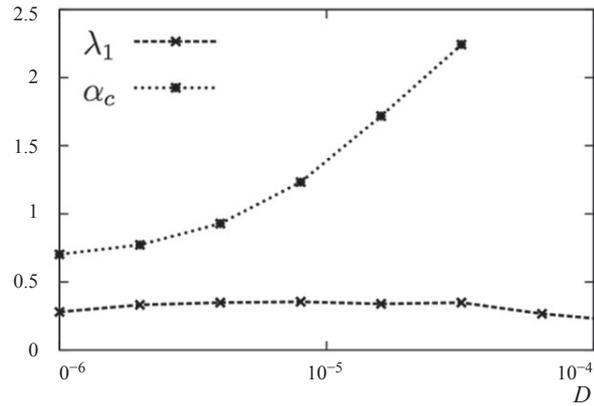


Рис. 7. Зависимости показателя Ляпунова λ_1 и АП-размерности α_C от интенсивности шума D в системе (19) при $r = 4.0$

постоянной. Как показано в работе [17], оценкой для величины α_C в зашумлённой системе будет являться так называемая относительная энтропия Колмогорова, введённая в работе [18].

3. Приложения в нелинейной динамике

3.1. Диагностика эффекта стохастического резонанса с помощью распределения времён возврата Пуанкаре

Классическое явление стохастического резонанса (СР) было описано в работах [19, 20] на примере передемпфированного осциллятора Крамерса. Было установлено и впоследствии многократно подтверждено экспериментально (см. [20, 21] и приведённые в них списки литературы), что в режиме индуцированных шумом переключений интенсивность периодической компоненты в спектре выходного сигнала достигает максимума при оптимальном уровне шума.

В работе [22] показано, что эффект СР может быть реализован в хаотических системах в отсутствие шума в режиме кризиса аттракторов. Рассмотрим этот эффект на примере дискретного аналога осциллятора Крамерса [22]:

$$x_{n+1} = (\alpha x_n - x_n^3) \exp\left(-\frac{x_n^2}{b}\right) + A \sin(\Omega n). \quad (25)$$

Система (25) есть одномерное кубическое отображение, возбуждаемое малым ($A \ll 1$) периодическим сигналом. Экспоненциальный множитель в (25) вводится с целью избежать ухода траекторий в область больших значений x_n . Эффект СР в (25) реализуется в отсутствие шума при условии, что значение управляющего параметра $a > a^* = 2.839\dots$ При этом имеют место динамические нерегулярные переключения между симметричными частями хаотического аттрак-



тора, частота которых управляется величиной параметра a [20–22]. Диагностика эффекта СР в (25) проводилась методом фильтрации (методом двух состояний) с использованием модели телеграфного сигнала [21].

Рассмотрим иной способ диагностики эффекта СР в системе (25), используя данные расчёта плотности распределения времён возврата Пуанкаре. Подробное описание метода и результатов приведено в работе [23]. На рис. 8 приведён фрагмент графика плотности распределения $p(\tau_r)$, рассчитанной для возвратов Пуанкаре в системе (25). Как видно из рис. 8, плотность оказывается периодически промодулированной с периодом внешнего сигнала $T \approx \frac{2\pi}{\Omega} = 62.8$. Если рассчитать спектр Фурье промодулированной плотности $p(\tau_r)$

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty p(\tau_r) \exp(-j\omega\tau_r) d\tau_r, \quad (26)$$

то в спектре $F(\omega)$ должен иметь место пик $F(\Omega)$ на частоте $\omega = \Omega$. Расчёты этот факт подтвердили. Естественно предположить, что в режиме СР величина этого пика будет максимальной, что также было подтверждено вычислениями [23].

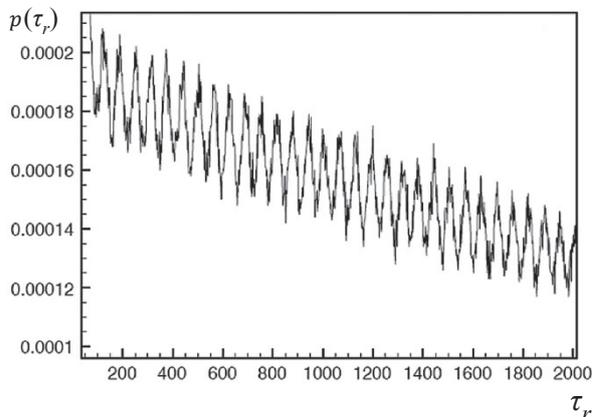


Рис. 8. Фрагмент плотности распределения $p(\tau_r)$, рассчитанной для системы (25) в режиме СР при значениях параметров $a = 2.843$, $\Omega = 0.1$, $b = 10$, $A = 0.005$. Величина окрестности возвратов $\varepsilon = 10^{-4}$

На рис. 9 представлены результаты расчётов величины коэффициента усиления η и относительной амплитуда спектра $F(\Omega)$ в зависимости от параметра a системы (25). Из графиков видно, что обе зависимости характеризуются максимумом при значении $a = 2.843$, которое отвечает режиму СР [20,22].

Таким образом, эффект СР можно диагностировать в численном эксперименте путём расчёта спектральной функции $F(\omega)$ плотности распреде-

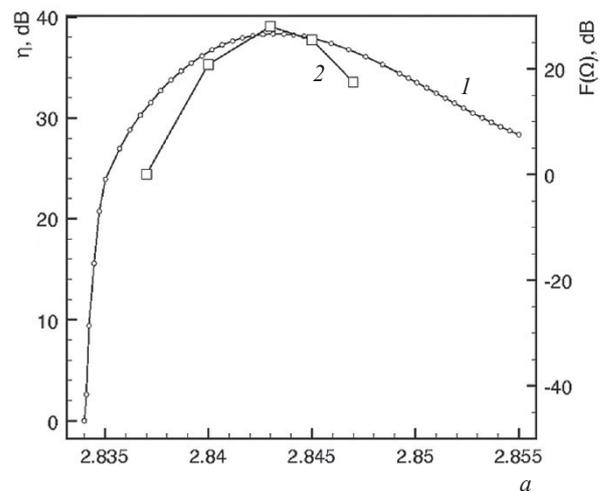


Рис. 9. Зависимости коэффициента усиления η (кривая 1) и относительной величины спектрального пика $F(\Omega)$ (кривая 2) от параметра a системы (25). Кривая 1 рассчитана методом фильтрации. Значения параметров: $\Omega = 0.1$, $b = 10$, $A = 0.005$, $\varepsilon = 10^{-4}$

ления времени возврата Пуанкаре в ε -окрестность произвольной точки хаотического аттрактора и определения условий, при которых $F(\Omega)$ достигает максимального значения. Эффект увеличения амплитуды спектрального пика $F(\Omega)$ в режиме СР уверенно регистрируется вне зависимости от выбора величины окрестности ε в интервале $10^{-4} \leq \varepsilon \leq 10^{-1}$ и выбора начальной области $x_0 \pm \varepsilon/2$ на аттракторе [23].

Необходимо отметить, что описанный метод анализа спектра $F(\omega)$ плотности распределения времён возврата $p(\tau_r)$ даёт возможность на качественном уровне диагностировать эффект СР, но не позволяет провести расчёт количественных характеристик СР (отношение сигнал/шум и коэффициент усиления), которые необходимо вычислять, используя соответствующие реализации x_n в системе (25).

3.2. Диагностика эффекта синхронизации хаотических автоколебаний с помощью размерности Афраймовича–Песина

Размерность Афраймовича–Песина является глобальной характеристикой последовательностей времён возврата аттрактора системы в целом и может быть использована в качестве одного из критериев синхронизации хаотических автоколебаний. В качестве примера рассмотрим эффект синхронизации хаоса в двух взаимно связанных осцилляторах Лоренца, описанный в работе [10]. Уравнения рассматриваемой системы имеют вид



$$\begin{cases} \dot{x}_1 = \sigma_1(x_2 - x_1) + c_1(y_1 - x_1), \\ \dot{x}_2 = \rho_1 x_1 - x_2 - x_1 x_3 + c_2(y_2 - x_2), \\ \dot{x}_3 = -\beta_1 x_3 + x_1 x_2 + x_3(y_3 - x_3), \\ \dot{y}_1 = \sigma_2(y_2 - y_1) + c_1(x_1 - y_1), \\ \dot{y}_2 = \rho_2 y_1 - y_2 - y_1 y_3 + c_2(x_2 - y_2), \\ \dot{y}_3 = -\beta_2 y_3 + y_1 y_2 + y_3(x_3 - y_3). \end{cases} \quad (27)$$

Фазовые переменные x_i отвечают первой системе Лоренца, y_i – второй, $i = 1, 2, 3$. Рассматриваются слегка расстроенные осцилляторы при следующих значениях управляющих параметров:

$$\rho_1 = \rho_2 = 45.92; \sigma_1 = 16.0, \sigma_2 = 16.02; \beta_1 = 4.0, \beta_2 = 4.01.$$

Эффект синхронизации достигается путём увеличения степени взаимосвязи осцилляторов, которая зависит от величины коэффициентов c_1, c_2, c_3 в (27).

В отсутствие связи ($c_i = 0$) хаотический аттрактор системы (27) ввиду имеющейся расстройки по параметрам σ и β расположен в шестимерном фазовом пространстве. Для иллюстрации на рис. 10, а представлена проекция хаотического аттрактора на плоскость фазовых переменных (x_1, y_1) . Качественно аналогичные картины получаются в проекциях на плоскости (x_2, y_2) и (x_3, y_3) .

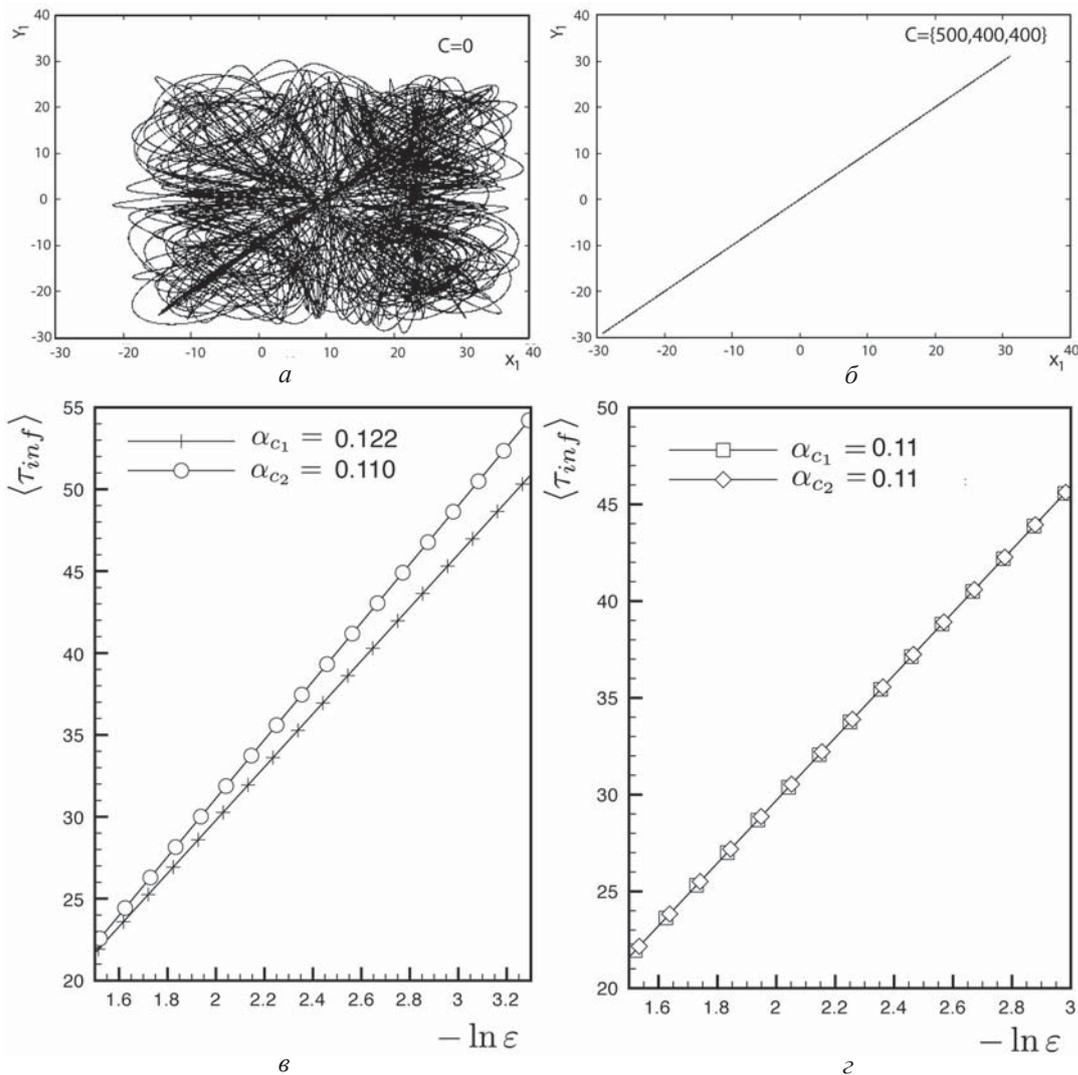


Рис. 10. Проекция аттрактора системы (27) на плоскость переменных (x_1, y_1) в отсутствие связи ($c_i = 0$) (а), при наличии связи ($c_1 = 500, c_2 = c_3 = 400$) (б); зависимости $\langle \tau_{inf}(\varepsilon) \rangle$ в отсутствие синхронизации (в) и в условиях синхронизации (з)

С увеличением связи реализуется эффект топологической синхронизации хаоса [10]. При этом аттрактор системы (27) располагается вбли-

зи инвариантного трёхмерного подпространства $x \approx y$ ($x_1 \approx y_1, x_2 \approx y_2, x_3 \approx y_3$). Соответственно проекции фазовой траектории системы на плоскости



(x_i, y_i) должны находиться в малой окрестности диагонали $x_i = y_i$ ($i = 1, 2, 3$). Расчёты подтверждают ожидаемый результат, о чём свидетельствует рис. 10, б. В силу малой расстройки осцилляторов Лоренца по параметрам в системе (27) с введением связи экспериментально реализуется режим практически полной синхронизации, который возможен только в случае идентичности взаимосвязанных систем [24]. Если говорить строго, когда между переменными x_i и y_i ($i = 1, 2, 3$) достоверно существуют различия. Расчёты показали, что величина $|x_i(t) - y_i(t)|$ в среднем по времени хотя и мала, однако, конечна и составляет величину порядка 10^{-4} . Естественно, что на графике это невозможно увидеть.

Проведём расчёты АП-размерности для аттракторов подсистем (27) в отсутствие связи и в режиме синхронизации. Результаты представлены на рис. 10, в, г.

Из графиков следует, что представленные зависимости $\langle \tau_{inf}(\varepsilon) \rangle$ подчиняются теоретической закономерности (8), так как рассматриваются хаотические режимы с положительной топологической энтропией. Наклоны прямых на графиках рис. 10, в $k = \frac{d}{\alpha_C}$ различны в силу имеющейся расстройки по параметрам и отсутствия связи. При этом естественны различия в значениях α_C : для первой системы Лоренца $\alpha_{C1} = \frac{d}{k_1} = 0.122$, соответственно для второй – $\alpha_{C2} = 0.110$. Для расчёта α_C мы использовали данные наклонов прямых (см. рис. 10) $k_1 = 16.54$ и $k_2 = 18.43$, положив размерность аттрактора Лоренца $d = 2.03$.

В режиме синхронизации (см. рис. 10, г) графики зависимостей $\langle \tau_{inf}(\varepsilon) \rangle$ для первой и второй подсистем полностью совпадают. Их наклон $k_1 = k_2 = 18.43$ и соответственно размерности Афраймовича–Песина в режиме синхронизации оказываются равными $\alpha_{C1} = \alpha_{C2} = 0.11$.

Таким образом, в режиме полной синхронизации двух связанных хаотических подсистем устанавливается равенство их АП-размерностей.

3.3. Расчёт фрактальной размерности аттрактора на основе возвратов Пуанкаре

Для оценки величины фрактальной размерности d_f аттрактора системы будем использовать теоретический результат (8), который представим в виде

$$\langle \tau_{inf} \rangle = C - \frac{d_f}{\alpha_C} \ln \varepsilon. \quad (28)$$

Если в численном эксперименте определить коэффициент наклона прямой (28) $|k| = d_f / \alpha_C$, то, зная величину α_C , легко найти значение d_f . В качестве примера рассмотрим отображение (19) в отсутствие шума ($D = 0$) для двух значений параметра $r = 4.0$ и $r = 3.7$. Как хорошо известно [12], в случае $r = 4.0$ аттрактор отображения (19) характеризуется размерностью $d_f = 1.0$, гладкой непрерывной функцией распределения $p(x)$ (см. рис. 1, а) и величиной показателя Ляпунова $\lambda^+ = \ln 2 \approx 0.693$. Доказано, что для отображения (19) $\lambda^+ = \alpha_C$ [16]. Для $r = 4.0$ рассчитывалась зависимость (28) и было получено значение $|k| = 1.431$ (см. рис. 4), откуда легко получить $d_f = |k| \cdot \lambda^+ \approx 0.992$, отличие от теории составляет менее 1%. Для численной оценки фрактальной размерности аттракторов наиболее часто используется следующие определения:

ёмкостная размерность:

$$D_0 = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\varepsilon)}{\log \varepsilon}, \quad (29)$$

информационная размерность:

$$D_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} P_i \log P_i}{\log \varepsilon}, \quad (30)$$

корреляционная размерность:

$$D_2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} P_i^2}{\log \varepsilon}, \quad (31)$$

соотношение между размерностями:

$$D_0 \geq D_1 \geq D_2. \quad (32)$$

В приведённых формулах ε – размер интервала покрытия аттрактора, $N(\varepsilon)$ – число элементов покрытия, $P_i = P_i(\varepsilon)$ – вероятность попадания траектории в ε_i -интервал.

Для сравнения результатов расчёта d_f методом возвратов Пуанкаре (28) были проведены расчёты размерностей D_0, D_1 и D_2 , представленные на рис. 11. Из графиков видно, что с уменьшением ε до $\varepsilon \approx 10^{-6}$ все размерности D_i ($i = 0, 1, 2$) стремятся к единице, т.е. к теоретическому значению $d_f = 1.0$. Выполняется неравенство (32), так как $D_0 = 1.0, D_1 = 0.974, D_2 = 0.972$.

Отметим, что наиболее точной оценкой размерности d_f в рассмотренном примере является ёмкость $D_0 = 1.0$ (29). Это вполне закономерно, так как при $r = 4.0$ аттрактор системы (19) включает весь единичный интервал. Интересно рассмотреть задачу расчёта d_f для $r = 3.7$, когда аттрактор в (19) представляет собой набор отрезков в единичном интервале и плотность распределения становится достаточно сложной функцией.

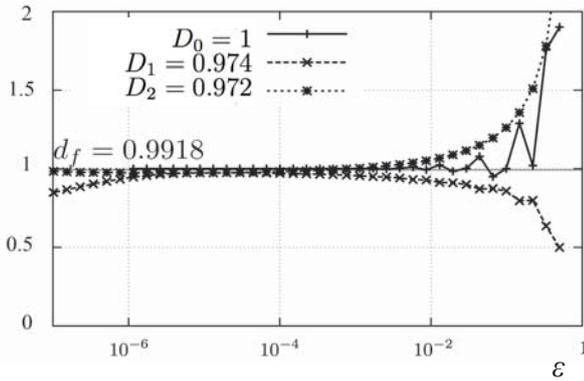


Рис. 11. Данные расчёта спектра размерностей аттрактора в отображении (19) при $r = 4.0$

Расчёты свидетельствуют, что в случае $r = 3.7$ результаты следующие:

$$|k| = 2.789, \quad \lambda^+ = \alpha_C = 0.355, \quad d_f = 0.993.$$

При этом для спектра размерностей (29), (30) и (31) получаем соответственно

$$D_0 = 1.0, \quad D_1 = 0.947, \quad D_2 = 0.938.$$

Таким образом, и в этом случае размерность d_f , полученная на основе глобального подхода в теории возвратов Пуанкаре (28), достаточно хорошо соответствует расчёта ёмкостной размерности аттрактора.

Отметим, что близость d_f к величине D_0 имеет место не всегда. Для некоторых отображений значения d_f оказывались наиболее близкими к величине информационной размерности D_1 (30) [15].

В работе [17] экспериментально показано, что равенство $\alpha_C = \lambda^+$ справедливо не только для одномерных, но и для двумерных отображений в режиме хаотического аттрактора. Таким образом, описанный выше метод численной оценки d_f можно использовать для расчёта фрактальной размерности аттракторов в двумерных отображениях. Наши исследования показали, что метод расчёта d_f на основе глобальной теории возвратов Пуанкаре требует существенно меньших затрат времени при вычислениях и даёт значения d_f наиболее близкие к истинным в сравнении с расчётами на основе определений (29)–(31).

Выводы

Фундаментальные теоретические результаты, представленные в п. 1, получены для гиперболических систем с заданной вероятностной мерой и не накладывают ограничений на размерность динамической системы. В связи с этим без потери общности в настоящей работе мы рассмотрели основные закономерности возвратов Пуанкаре

на примере одномерного квадратичного отображения. Логистическое отображение (19) является негиперболическим, необратимым и имеет множество вероятностных мер в зависимости от управляющего параметра r . В связи с этим экспериментальные результаты работы представляют определённый интерес, так как свидетельствуют о возможности применять теоретические результаты к негиперболическим системам.

Основные результаты работы состоят в следующем.

1. Теорема Каца и экспоненциальный закон распределения времён возврата (локальный подход) при наличии внешнего шума в пределах малой погрешности вычислений оказываются справедливыми, если учесть изменения вероятностной меры, обусловленные действием шума.

2. Показано, что для отображения (19) теоретические закономерности (7) и (8) (глобальный подход) подтверждаются численными расчётами как в отсутствие, так и при воздействии шума.

3. В отсутствие шума для отображения (19) подтверждено соответствие АП-размерности показателю Ляпунова. Это соответствие нарушается для зашумлённого отображения. Оценкой для АП-размерности в этом случае служит относительная энтропия Колмогорова [17].

4. Статистические характеристики времён возврата могут быть использованы для диагностики эффектов стохастического резонанса и синхронизации, а также для расчёта фрактальной размерности аттрактора.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. В. С. Афраймовичу за обсуждение работы и полезные дискуссии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 14.В37.21.0751).

Список литературы

1. Немыцкий В. В., Степанов В. В. Качественная теория дифференциальных уравнений. М. : ОГИЗ, 1947.
2. Afromovich V., Ugalde E., Urias J. Размерности для последовательности времен возвращений Пуанкаре. М. ; Ижевск : Изд-во РХД ; Ижевский ин-т комп. исследований, 2011.
3. Kac M. Lectures in Applied Mathematics. London : Interscience, 1957.
4. Ott E., Grebogi C., Yorke J. Controlling chaos // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 64, iss. 11. P. 1196–1199.
5. Hirata M., Saussol B., Vaienti S. Statistics of Return Times : A General Framework and New Applications //



- Communications in Mathematical Physics. 1999. Vol. 206. P. 33.
6. *Afraimovich V.* Pesin's dimension for Poincaré recurrences // *Chaos*. 1999. Vol. 206, iss. 1. P. 33–35.
 7. *Afraimovich V., Zaslavsky G. M.* Fractal and multifractal properties of exit times and Poincaré recurrences // *Phys. Rev. E*. 1997. Vol. 55. P. 5418.
 8. *Pesin Y. B.* Dimension Theory in Dynamical Systems : Contemporary Views and Applications // *Chicago Lectures in Mathematics*. Chicago University Press, 1997.
 9. *Adler R. L., Konheim A. G., McAndrew M. H.* Topological entropy // *Trans. Amer. Math. Soc.* 1965. Vol. 114. P. 309.
 10. *Afraimovich V. S., Lin W. W., Rulkov N. F.* Fractal dimension for Poincaré recurrences as an indicator of synchronized chaotic regimes // *Intern. J. Bifurcat. Chaos*. 2000. Vol. 10, № 10. P. 2323–2337.
 11. *Каток А. Б., Хассельблат Б.* Введение в современную теорию динамических систем. М. : Факториал, 1999.
 12. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. Введение. М. : Мир, 1988.
 13. *Анищенко В. С., Хайрулин М. Е.* Влияние индуцированного шумом кризиса аттракторов на характеристики времен возврата Пуанкаре // *Письма в ЖТФ*. 2011. Т. 37, вып. 12. С. 35–43.
 14. *Anishchenko V., Khairulin M., Strelkova G., Kurths J.* Statistical characteristics of the Poincaré return times for an one-dimensional nonhyperbolic map // *Eur. Phys. J. B*. 2011. Vol. 82. P. 219–225.
 15. *Анищенко В. С., Астахов С. В., Боев Я. И., Күртс Ю.* Возвраты Пуанкаре в системе с хаотическим нестранным аттрактором // *Нелинейная динамика*. 2012. Т. 8, № 1. С. 29–41.
 16. *Saussol B., Troubetzkoy S., Vaienti S.* Recurrence, Dimensions, and Lyapunov Exponents // *J. Stat. Phys.* 2002. Vol. 106, № 3–4. P. 623–634.
 17. *Astakhov S. V., Anishchenko V. S.* Afraimovich–Pesin dimension for Poincaré recurrences in one- and two-dimensional deterministic and noisy chaotic maps // *Phys. Lett. A*. 2012. Vol. 376, № 47–48. P. 3620–3624.
 18. *Anishchenko V. S., Astakhov S.* Relative Kolmogorov Entropy of a Chaotic System in the Presence of Noise // *Intern. J. Bifurcat. Chaos*. 2008. Vol. 18, № 9. P. 2851–2855.
 19. *Benzi R., Sutera A., Vulpiani A.* The mechanism of stochastic resonance // *J. Phys. A: Mathematical and General*. 1981. Vol. 14, № 11. P. L453–L457.
 20. *Anishchenko V. S., Astakhov V. V., Neiman A. B., Vadivasova T. E., Schimansky-Geier L.* Nonlinear Dynamics of Chaotic and Stochastic Systems // *Tutorial and Modern Development*. 2nd ed. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2007.
 21. *Анищенко В. С., Нейман А. Б., Мосс Ф., Шиманский-Гайер Л.* Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка // *УФН*. 1999. Т. 169, № 1. С. 7–38.
 22. *Anishchenko V. S., Neiman A. B., Safonova M. A.* Stochastic Resonance in chaotic systems // *J. Stat. Phys.* 1993. Vol. 70, № 1–2. P. 183–196.
 23. *Anishchenko V. S., Boev Y. I.* Diagnostics of stochastic resonance using Poincaré recurrence time distribution // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. 2013. Vol. 18, iss. 4. P. 953–958.
 24. *Pecora L. M., Carroll T. L.* Synchronization in chaotic systems // *Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 64. P. 821–824.

УДК 537.8, 531.51

ПРОБЛЕМА ПОЛНОТЫ ПЕРЕДАВАЕМОЙ ИНФОРМАЦИИ

Ю. Н. Зайко

ФГБОУ ВПО «Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ»
Поволжский институт управления им. П. А. Столыпина, Саратов
E-mail: zyrnick@rambler.ru



Рассмотрена проблема полноты информации, передаваемой сферическими электромагнитными волнами от источника к приемнику. В качестве фактора, определяющего полноту передаваемой информации, рассматривается искривление пространства–времени, вызванное самой волной. Показано, что это искривление имеет две составляющие: гравитационную и дифракционную. Вычислены параметры рассеяния луча света за счет кривизны метрики: угол рассеяния и сечение захвата. Показано, что передача информации из прошлого в будущее сферическими электромагнитными волнами имеет квантовый характер.

Ключевые слова: рассеяние, луч, кривизна пространства–времени, сечение захвата.

Completeness' Problem of Being Transmitted Information

Y. N. Zayko

This article presents an investigation of completeness' problem of information transmitted by spherical electromagnetic wave from source to receiver. A space–time curvature caused by electromagnetic wave is an origin that influences on completeness. It is shown that that curvature has two parts, gravitational and diffractive ones. Light beam scattering parameters such as scattering angle and capture cross-section due to curvature of space-time are evaluated. It is shown that transmission of information from the Past to the Future with the help of spherical electromagnetic waves has quantum character.

Key words: scattering, beam, space–time curvature, capture cross-section.



Введение

Полнота передаваемой информации характеризуется соответствием объема и качества информации, отправленной источником и принятой приемником. Существует множество факторов, снижающих полноту передаваемой информации, таких как шумы канала связи, конечность апертуры приемника и др. [1]. Устранение этих факторов является очень важной задачей, решение которой лежит на стыке различных наук. Центральной проблемой теории информации является проблема передачи информации по каналу связи с помехами [2]. Существует ряд мер противодействия шумам, включая повторную передачу заперченных битов информации, помехоустойчивое кодирование и др., которые позволяют сохранить полноту информации, хотя и снижают пропускную способность канала. Другой причиной, упомянутой выше, является конечность апертуры принимающего устройства, приводящая, во-первых, к искажению пропорций распространяющихся компонент сигнала в виде сферической волны и, во-вторых, наделяющая принятый сигнал (изображение) конечным числом степеней свободы [1]¹. Не занимаясь перечислением других причин [1], скажем, что почти все они, за исключением лишь, пожалуй, флуктуаций фотонов в каждой нормальной моде, обусловлены факторами, которые являются внешними по отношению к носителю информации. Однако существует фактор в принципе отличающийся от перечисленных выше, который также влияет на полноту передаваемой информации. Речь идет об искривлении пространства–времени, вызываемого самой волной – носителем информации. Его нельзя отнести к внешним факторам и, следовательно, устранить с помощью каких-либо искусственных мер. Как будет показано ниже, его влияние на полноту передаваемой информации может быть значительно более существенным.

Далее мы будем рассматривать в качестве носителя информации электромагнитную волну (ЭМВ). Поскольку волны, исходящие от электромагнитных источников всех типов, являются сферическими [1], ограничимся рассмотрением сферических ЭМВ. Сосредоточимся на исследовании распространения сферических ЭМВ в искривленном пространстве–времени с помощью уравнений Максвелла–Эйнштейна (МЭ). Этот

¹ Возникающая неоднозначность изображения связана с тем, что приходящая (падающая) сферическая волна обладает бесконечным числом степеней свободы [1].

вопрос не является новым, однако в большинстве работ исследуются решения уравнений МЭ в статических электрических (и магнитных) полях [3].

Впервые вопрос о полноте передаваемой информации в такой постановке был поднят в работе автора [4]. В ней было получено выражение (асимптотически точное) для метрики пространства–времени, обусловленной сферической ЭМВ. Были исследованы два типа решений уравнений МЭ: волновое, соответствующее наличию на бесконечности сходящейся (или расходящейся) сферической ЭМВ, и инстантонное, которое играло промежуточную роль при преобразовании сходящейся ЭМВ в расходящуюся. Было показано, что при этом часть информации в области, где сосредоточено инстантонное решение, теряется.

Настоящая работа посвящена развитию этих идей.

1. Метрика пространства–времени, искривляемого электромагнитной волной

Рассмотрение задачи начнем с выражения для интервала [4, 5], описывающего метрику, которая отклоняется от плоской за счет присутствия сферической ЭМВ:

$$ds^2 = g_{00}c^2 dt^2 + g_{11}dr^2 - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta \cdot d\varphi^2). \quad (1)$$

Здесь g_{ik} – метрический тензор, r , θ и φ – сферические координаты. В работе [4] получено выражение для компонент метрического тензора в виде

$$-g_{11} = g_{00}^{-1} = e^\alpha, \quad \alpha = \frac{r_c}{r}, \quad r_c = \frac{l(l+1)c}{\omega}, \quad (2)$$

где c – скорость света в вакууме, ω – частота сферической электромагнитной волны, l – целое число, определяющее порядок сферических функций, которые характеризуют угловую зависимость полей ЭМВ, связанное соотношением $l = j \pm 1$ с другим целым неотрицательным числом j , определяющим полный угловой момент ЭМВ Е-типа.

Метрика (1) получена из решения уравнений Максвелла–Эйнштейна [4] с помощью формул Даламбера–Эйлера, примененных к выражению для компоненты F_{01} поля ЭМВ Е-типа. Тщательный анализ рассуждений [4] приводит к заключению о приближенном характере выражения (2) для метрики (1) в применении к нашей задаче, что позволяет использовать его только в асимптотике, т.е. только для значений $r \gg r_c$. Покажем это.

Используя результаты [4], выражающие компоненты тензора энергии–импульса ЭМВ T_i^k через компоненту тензора электромагнитного поля



$F_{01} = \Psi(r, x^0) \cdot \Phi(\theta)$, и приравнявая выражения для тензора Риччи R_i^k и $8\pi K/c^4 T_i^k$ с учетом того, что следы соответствующих тензоров $T_i^i = R_i^i = 0$, запишем для волнового решения уравнений Максвелла–Эйнштейна следующие уравнения:

$$-e^{-\alpha} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{\alpha'}{r} \right) + \frac{1}{r^2} = \frac{r_s^2}{r^4}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} e^{-\alpha} \left[\alpha'' - (\alpha')^2 + \frac{2\alpha'}{r} \right] = -\frac{r_s^2}{r^4}, \quad r_s^2 = \frac{K}{2c^4} |G|^2.$$

Здесь $f(r, x^0) = r^2 \Psi(r, x^0) = G(r) e^{i\alpha x^0/c} + G^*(r) e^{-i\alpha x^0/c}$, K – гравитационная постоянная, штрих означает производную по $x^1 = r$. В правой части (3) выполнено усреднение по времени и, следуя [6], по углу θ . В асимптотике, т.е. при $r \gg r_c^2$, можно пренебречь правыми частями (3)³. Тогда уравнения (3) совпадают по форме с уравнениями шварцшильдовской задачи [5] и приводят к решению $e^{-\alpha} = 1 - \text{const}/r$, где для совпадения с (2) следует положить $\text{const} = r_c$. Другое свидетельство асимптотического характера метрики (2) можно получить, используя уравнение для функции $f(r, x^0)$ [4]:

$$f'' - e^{2\alpha} \ddot{f} - \frac{l(l+1)}{r^2} e^{\alpha} f = 0, \quad f = r^2 \Psi, \quad (4)$$

$$f' = \frac{\partial f}{\partial x^1}, \quad \dot{f} = \frac{\partial f}{\partial x^0}.$$

Если использовать соотношение, полученное в [4],

$$e^{\alpha} = \pm \frac{\partial f}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial x^0} \right)^{-1}, \quad (5)$$

то уравнение (4) приводится к форме, использованной в [4] для получения выражения для метрики (2):

$$f'' - \left(\frac{f'}{f} \right)^2 \dot{f} \mp \frac{l(l+1)}{r^2} \frac{f'}{f} f = 0; \quad f = r^2 \Psi. \quad (4a)$$

Это нелинейное уравнение. Его решения получены в [4] в виде волн, переходящих на бесконечности в плоские волны. В отличие от него уравнение (4) линейно. Решения уравнений (4) и (4a) совпадают только при $r \gg r_c$, когда можно пренебречь последним слагаемым в левой части уравнения (4). Все сказанное подтверждает асимптотический характер выражения (2) для метрики (1)⁴.

² А фактически для $r \gg r_s$, причем $r_s \ll r_c$. Для звезды, рассматриваемой как сферический излучатель, можно получить численную оценку r_s , выражая G через светимость звезды [6]. Например, для Солнца $r_s \approx 10^{-16}$ см, для сверхновой $r_s \approx 3 \cdot 10^{-12}$ см.

³ Условие $R_{ik} = 0$ соответствует пустому пространству в присутствии источников гравитации [5].

⁴ Результаты работы [4] имеют, следовательно, асимптотическую точность.

Возникает вопрос о поведении метрики в области $r \leq r_c$. Для его исследования вернемся к уравнениям (3), в которых уже нельзя пренебрегать правой частью. Чтобы уравнения (3) были совместны, достаточно потребовать, чтобы модуль $|G|$ не зависел от r . В области $r \gg r_c$ это условие выполняется, если решение уравнения (4a) взять в виде $(f(r, x^0) = G(r) e^{i\alpha x^0/c})$:

$$G(y) = G_0 e^{i\varphi(y)}, \quad \varphi(y) = \int^y \exp \left[\frac{l(l+1)}{z} \right] dz, \quad y = \frac{\omega r}{c}. \quad (6)$$

Заметим, что параметр $r_c = l(l+1)c/\omega$ входит только в фазу решения (6), определяя масштаб ее изменения. Для обоснования совместности уравнений (3) в области $r \sim r_s$ нужны дополнительные соображения (приложение). Первое уравнение (3) можно записать в виде

$$ty' - y = t^2 - 1, \quad t = \frac{r'}{r}, \quad y = e^{-\alpha}, \quad (7)$$

решением которого является [7]:

$$y = 1 + t(C + t), \quad (8)$$

где C – постоянная. Если выбрать $C = -r_c/r_s$, то (8) примет вид

$$e^{-\alpha} = g_{00}^{-1} = 1 - \frac{r_c}{r} + \left(\frac{r_s}{r} \right)^2. \quad (9)$$

В области $r > r_c \gg r_s$ это выражение совпадает с найденным ранее асимптотическим значением $\exp(-r_c/r) \approx 1 - r_c/r$.

Если взять $C = -(r_g + r_c)/r_s$, то вместо (9) мы получим выражение для метрики в окрестности массивного излучающего тела с гравитационным радиусом r_g ⁵. В дальнейшем этот случай нас интересовать не будет. Мы ограничимся исследованием искривления пространства–времени только за счет присутствия ЭМВ.

Метрика (9) по форме совпадает с известной метрикой Нордстрёма–Рейсснера (НР) в окрестности массивного заряженного тела [3, 8]. Центральное место в исследовании метрики НР и подобных ей занимает проблема горизонтов, расположенных при значениях r , при которых g_{00} и g_{11} меняют знак. Как известно, при $r_s \ll r_c$ имеются два горизонта – внешний $r_+ \approx r_c (1 - r_s^2/r_c^2)$ и внутренний $r_- \approx r_s^2/r_c$, отделяющие внешнюю и внутреннюю R -области от T -области [3]. Известно также, что если у статической области пространства–времени есть горизонт будущего (r_+), то этот

⁵ Выражение (9) в этом случае отличается от аналогичного, полученного в [6], из-за разницы в процедуре усреднения по времени.



горизонт и область, расположенная за ним ($r < r_+$), реализуют понятие черной дыры с точки зрения первой области [3].

В метрике (9) присутствуют два слагаемых, ответственных за ее отклонение от метрики плоского пространства–времени. Слагаемое $(r_s/r)^2$ связано с энергией–импульсом ЭМВ и описывает влияние ее гравитационного поля на искривление метрики. Слагаемое r_c/r не связано с энергией импульсом ЭМВ и, следовательно, с ее гравитационным полем и имеет другую природу. Для его получения достаточно одних уравнений Максвелла, записанных в искривленном пространстве–времени и условия $T_{\theta\theta} = T_{\varphi\varphi}$, накладываемого на компоненты тензора энергии–импульса ЭМВ, которое выполняется в силу изотропии пространства. Это фактически и было проделано в [4]. Ввиду того, что $r_c \sim \lambda \gg r_s$ (λ – длина волны ЭМВ), это слагаемое, имеющее дифракционную природу, на больших расстояниях является главным в (9).

2. Поведение светового луча в искривленной метрике

Поскольку метрика (9) для не слишком малых расстояний формально совпадает с метрикой Шварцшильда, можно использовать последнюю для получения выражений, описывающих поведение светового луча. Например, для рассеяния луча на малые углы получим формулу для угла отклонения:

$$\delta\mathcal{G} = 2 \frac{r_c}{\rho}, \tag{10}$$

которая следует из известного выражения [5] после замены $r_g \rightarrow r_c$, ρ – прицельное расстояние, связанное с моментом падающего луча M соотношением $\rho = Mc/\omega$ (точнее, $\rho = Mc/\hbar\omega$ ($\hbar = 1$)). Для сечения захвата луча искривленной метрикой можно было бы использовать известное выражение [5]:

$$\sigma_* = \frac{27}{4} \pi r_c^2. \tag{11}$$

Однако в формулах (10) и (11) не учтено влияние амплитуды ЭМВ и тем самым не учтено влияния ее гравитационного поля. Это заставляет по-новому взглянуть на результаты работ [4, 6]. Действительно, как уже отмечалось в [6], результаты [4] получены только с использованием уравнений Максвелла, которые исследовались в криволинейном пространстве–времени. Следствием этого является то, что метрика (2) не зависит от гравитационной постоянной K . Это означает, что искривление пространства–времени, описыва-

емое метрикой (2), связано с другими причинами, например с дифракцией. В пользу этого говорит то, что отличие метрики (2) от плоской обусловлено конечностью длины волны ЭМВ λ , когда $\lambda \rightarrow 0$ метрика (2) переходит в плоскую. То, что уравнения Эйнштейна при этом не столь важны, не должно вызывать недоумения, поскольку, вообще говоря, метрика является более широким понятием, чем гравитация [9].

Чтобы обобщить выражения (10) и (11), учитывая в них влияние гравитационного поля ЭМВ, надо решить уравнения движения для светового луча в искривленном пространстве–времени, которое описывается метрикой (9). Опуская детали, которые являются повторением расчетов в [5], приведем окончательные выражения для зависимостей $r(t)$ и $\mathcal{G}(r)$, определяющих распространение светового луча в системе координат удаленного наблюдателя:

$$\begin{aligned} t &= \pm \frac{1}{c} \int \frac{dr}{e^{-\alpha} \sqrt{U(r)}}, \\ \mathcal{G} &= \int \frac{\rho dr}{r^2 \sqrt{U(r)}}, \\ U(r) &= 1 - \frac{\rho^2}{r^2} e^{-\alpha}, \end{aligned} \tag{12}$$

(t – время), которые переходят в известные шварцшильдовские выражения при $r_c \rightarrow r_g$ и $G \rightarrow 0$. Для вычисления угла отклонения, в случае его малости, учтем, что, как и в шварцшильдовском случае, при вычислении выражения для эйконала следует разлагать соответствующее выражение как по r_c так и по $r_s \ll r_c$. Тогда, следуя [5], получим:

$$\delta\mathcal{G} = \frac{2r_c}{\rho} \left[1 + \left(\frac{r_s}{r_c} \right)^2 \right]. \tag{10a}$$

Чтобы получить из (12) выражение для сечения захвата надо исследовать $U(r)$. Поведение $U(r)$ показано на рис. 1.

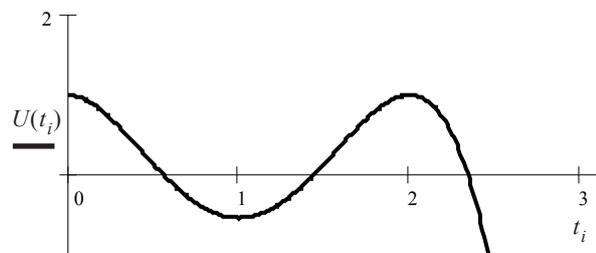


Рис. 1. Поведение $U(t)$, $t = r_c/r$. Параметры: $\rho/r_c = 2.48$, $r_c/r_s = 2$. Показаны точки поворота $t_1 < t_2 < t_3$. Для реальных значений $r_c/r_s \gg 1$ точка поворота t_3 смещается далеко вправо



Луч распространяется из бесконечности ($t = 0$) до точки поворота t_1 , определяемой уравнением $U(t_1) = 0$. Захват впервые происходит, когда точки поворота сливаются: $t_1 = t_2$ (вторая точка поворота t_2 расположена на рис. 1 справа от t_1). Прицельное расстояние ρ_* , на котором это имеет место, и определяет сечение захвата $\sigma_* = \pi\rho_*^2$. На рис. 2 приведены результаты расчета сечения захвата луча искривленной метрикой.

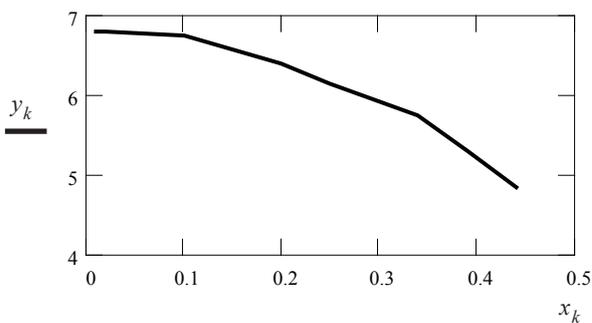


Рис. 2. Поведение сечения захвата ($y = (\rho_*/r_c)^2$) в зависимости от амплитуды ЭМВ ($x = r_s/r_c$). При $x = 0$ сечение захвата определяется формулой (11) (дифракционный предел, в принятых единицах $\sigma_* = 27/4 \approx 6.75$)

Приведенные результаты требуют пояснения. В предыдущих рассуждениях мы не учитывали точку поворота $t_3 \gg t_2 > t_1$. Это можно обосновать следующими соображениями. В координате r точкам поворота (в порядке убывания номеров и возрастания величин) соответствуют $\sqrt{\rho_s}$, r_c и ρ (значения приближенные). Между второй и третьей точками поворота r_c и $\sqrt{\rho_s}$ расположен горизонт $r_+ \approx r_c(1 - r_s^2/r_c^2)$, отделяющий внешнюю R -область от T -области. При захвате луча, когда первая и вторая точки поворота сливаются, луч достигает горизонта за бесконечное время по часам удаленного наблюдателя и не достигает третьей точки поворота.

3. Обсуждение результатов

Особенность интерпретации полученных результатов связана с проблемой перенесения методов теории рассеяния на рассматриваемую нелинейную задачу. Единственный способ интерпретации связан с задачей о поведении сферической ЭМВ в пространстве–времени, искривленном ею же самой, например с задачей о преобразовании сходящейся ЭМВ в расходящуюся. Несмотря на кажущуюся тривиальность, это непростая задача. Во всяком случае, просто

считать, что сходящаяся волна фокусируется в точке, из которой затем расходится как из источника, нельзя⁶. Это соответствовало бы полному пренебрежению искривлением пространства–времени за счет волны.

Все лучи сходящейся сферической волны можно разделить на рассеиваемые (для которых $\rho > \rho_*$) и захватываемые ($\rho \leq \rho_*$) метрикой (9). Напомним, что в работе [4] уравнения МЭ исследовались в системе координат, ось OZ которой была перпендикулярна полному моменту импульса волны, т.е. $J_z = 0$. В общем случае фаза сходящейся волны будет иметь вид $\Phi(r, \varphi) = -kr + m\varphi$, где φ – азимутальный угол, m – целое число в интервале $j \leq m \leq j$, определяющее проекцию момента волны на ось OZ . Вычисляя градиент фазы, легко определить прицельное расстояние луча, соответствующего участку фронта сферической волны с координатами r, θ, φ :

$$\rho = \lim_{r \rightarrow \infty} r \frac{m}{\sqrt{m^2 + (kr)^2 \sin^2 \theta}} = \frac{m}{k \sin \theta} = r_c \frac{m}{l(l+1) \sin \theta}, \tag{13}$$

с учетом того, что $k = \omega/c$. Если мы введем угол θ_* соотношением

$$\sin \theta_* = \frac{r_c}{\rho_*} \frac{m}{l(l+1)}, \tag{14}$$

то для $\theta < \theta_*$ и $\pi > \theta > \pi - \theta_*$ соответствующий луч рассеется, т.е. уйдет на бесконечность, хотя и по другому направлению, и даст вклад в расходящуюся волну, а для $\pi - \theta_* \geq \theta \geq \theta_*$ луч захватится, т.е. не уйдет на бесконечность. Рассеянные лучи соответствуют точкам фронта сходящейся волны, вырезаемым на нем конусом, ось которого совпадает с осью OZ , а угол раствора равен $2\theta_*$. Этот угол весьма мал, в чем легко убедиться, например, для волн малой амплитуды, для которых $\rho_* = (27)^{1/2} r_c / 2$ и $\sin \theta_* \leq 2m / [(27)^{1/2} l(l+1)]$. Таким образом, почти все лучи, соответствующие участкам фронта сходящейся сферической волны, за исключением лучей, соответствующих участкам, прилегающим к оси OZ , окажутся захвачены метрикой (9). Если же $m = 0$, то захватятся все лучи. Захват означает, что луч, попав в область пространства–времени с достаточно большой

⁶ В первую очередь, это невозможно в силу волновых и квантовых свойств света. Существует так называемый дифракционный предел для фокусировки. Кроме того, фокусировка света в малом объеме приведет к неустойчивости вакуума.



кривизной согласно классической теории, никогда ее не покинет. Это явление напоминает поведение материи в окрестности черной дыры [5]. То, что у лучей света есть возможность покинуть область пространства–времени, кривизна которой обусловлена только электромагнитным полем, связано с наличием у уравнений Максвелла–Эйнштейна неволновых решений, отождествленных в [4] с инстантонами. Это означает, что перенос информации из прошлого в будущее с помощью сферических электромагнитных волн не может быть описан в рамках классической физики.

Одним из механизмов переноса информации из прошлого в будущее в данной модели, основанной на использовании метрики в форме (1), является преобразование сходящейся сферической ЭМВ в расходящуюся через промежуточное инстантонное состояние [4] с неизбежной потерей части информации в области, занятой инстантоном. В работе [4] вычислена квантовая вероятность такого процесса с квазиклассической точностью. В этом случае можно использовать выражение для метрики (2). Это согласуется с тем фактом, что амплитуда волны-носителя информации не играет роли в процессе передачи информации.

Все другие решения данной проблемы должны основываться на другом выражении для метрики, отличающемся от (1).

Заключение

В работе исследован вопрос о полноте информации, переносимой сферическими электромагнитными волнами (ЭМВ) от источника к приемнику, или, в более общей постановке, из прошлого в будущее. В качестве фактора, влияющего на полноту передаваемой информации, рассматривается искривление пространства–времени, вызванное самой ЭМВ. Более строго, чем в [4], рассмотрен вопрос об определении метрики пространства–времени. Еще раз продемонстрировано, что гравитационное поле ЭМВ можно

рассматривать как некую «среду», характеристики которой зависят от параметров волны, распространяющейся в ней.

Искривление пространства–времени за счет присутствия ЭМВ обусловлено как ее собственным гравитационным полем, так и причинами другой (дифракционной) природы. Это дополнительное искривление дает вклад в сечение захвата. На больших расстояниях дифракционный вклад в метрику является основным, и именно он определяет угол рассеяния светового луча при больших прицельных расстояниях.

Приведена возможная интерпретация полученных результатов.

Автор признателен [А. В. Прозоркевичу] и М. В. Давидовичу за обсуждения.

Список литературы

1. *Николис Дж.* Динамика иерархических систем. Эволюционное представление / пер. с англ. Ю. А. Данилова. М. : Мир, 1989. 486 с.
2. *Реньи А.* Дневник. Записки студента по теории информации // Трилогии о математике / пер. с венг. ; под ред. Б. В. Гнеденко. М. : Мир, 1980. 376 с.
3. *Бронников К. А., Рубин С. Г.* Лекции по гравитации и космологии : учеб. пособие. М. : МИФИ, 2008. 460 с.
4. *Зайко Ю. Н.* Точные решения уравнений Максвелла–Эйнштейна // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2010. Т. 10, вып. 1. С. 50–58.
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория поля. М. : Наука, 1967. 460 с.
6. *Зайко Ю. Н.* Точные решения уравнений Максвелла–Эйнштейна. II // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 25–31.
7. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям / пер. с нем. С. В. Фомина. М. : Наука, 1971. 576 с.
8. *Толмен Р.* Относительность, термодинамика и космология / пер. с англ. ; под ред. Я. А. Смородинского. М. : Мир, 1974. 520 с.
9. *Вейнберг С.* Гравитация и космология. Принципы и приложения общей теории относительности / пер. с англ. ; под ред. Я. А. Смородинского. М. : Мир, 1975. 696 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Полученное выше выражение для метрики (9) будет справедливым, если мы покажем, что уравнение (4) для функции $f(r, x^0)$ с метрикой (9) допускает решения, обеспечивающие совместность двух уравнений (3), которая, как было показано выше, обусловлена постоянством модуля $f(r, x^0)$. Запишем его для $f(r, x^0) = f(r) \exp(i\omega x^0 / c)$:

$$t^4 f'' + 2t^3 f' + \left[\left(1 - \frac{t}{q} + t^2 \right)^{-2} q^2 l(l+1) + t^2 \left(1 - \frac{t}{q} + t^2 \right)^{-1} \right] l(l+1) f = 0, \quad (П1)$$

$$f' = \frac{df}{dt}, \quad t = \frac{r_s}{r}, \quad q = \frac{r_s}{r_c}.$$



Представляя его решение в виде $f = F \exp(i\varphi)$, получим уравнения для амплитуды (модуля) F и фазы φ :

$$(2\varphi'F' + \varphi''F)t + 2\varphi'F = 0$$

$$t^4 [F'' - (\varphi')^2 F] + 2t^3 F' + \left[\left(1 - \frac{t}{q} + t^2\right)^{-2} q^2 l(l+1) + t^2 \left(1 - \frac{t}{q} + t^2\right)^{-1} \right] l(l+1)F = 0. \quad (\text{П2})$$

Первое уравнение для фазы интегрируется и дает $\varphi' = \text{const}/F^2 t^2$, где значение константы определяется через значение модуля $F(t=0) = F_0$ (т.е. при $r \rightarrow \infty$): $\text{const} = F_0^2 q l(l+1)$. Подставляя полученное решение во второе уравнение (П2), получим уравнение для F :

$$t^4 F'' + 2t^3 F' + \left[\left(1 - \frac{t}{q} + t^2\right)^{-2} q^2 l(l+1) + t^2 \left(1 - \frac{t}{q} + t^2\right)^{-1} \right] l(l+1)F = \frac{\text{const}^2}{F^3}, \quad (\text{П3})$$

которое можно исследовать только численно. Результаты численного анализа этого уравнения показывают, что $F(t)$ слабо меняется на интервале $0 < t < 1$ и выходит на постоянное значение при $t \rightarrow 1$. Численную оценку вариации $F(t)$ при $t \sim 1$ можно получить, оценивая величину производной dF/dr на масштабах порядка r_s . Согласно расчетам $dF/dr \cdot r_s \sim 10^{-5}$ для $F_0 = 1, F_0' = 0, q = 10^{-8}, l = 2$.

УДК 538.56:519.25

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СТАЦИОНАРНОСТИ МОМЕНТОВ СЛУЧАЙНОГО ПРОЦЕССА, ИМЕЮЩЕГО В СВОЕЙ СТРУКТУРЕ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЙ ДИХОТОМИЧЕСКИЙ ШУМ С ФУНКЦИЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭРЛАНГА ПЕРВОГО ПОРЯДКА И ПАРАМЕТРЫ, СВЯЗАННЫЕ ПРОПОРЦИЕЙ ЗОЛОТОГО СЕЧЕНИЯ



О. Л. Сироткин

«ОКБ Приборостроения», Саратов
E-mail: maxbor111@gmail.com

Целью данной работы является исследование условий существования стационарных моментов случайного процесса, динамика которого описывается линейным стохастическим дифференциальным уравнением первого порядка с флуктуациями одного из коэффициентов в виде немарковского дихотомического шума, имеющего произвольное время корреляции. Показано, что реализация стационарности моментов зависит от того, будут или нет параметры динамической системы и дихотомического шума связаны пропорцией золотого сечения.

Ключевые слова: золотое сечение, распределение Эрланга, принцип двойственности, уравнения Колмогорова.

Investigating Stationary Conditions for Moments of Stochastic Process, Driven by Multiplicative Dichotomous Noise and Featuring Erlang First-order Distribution Function, Conditions Related by Golden Ratio

O. L. Sirotkin

Conditions for the existence of stationary moments of a stochastic process, satisfying a linear differential stochastic first-order equation, comprising a coefficient, subjected to non-Markov dichotomous noise fluctuations with an arbitrary correlation time, are investigated.

It is shown that the existence of stationary moments is related to the golden ratio tying the parameters of the dynamic system and dichotomous noise.

Key words: golden section, Erlang distribution, duality principle, Kolmogorov equations.

Введение

Поиск законов гармонии в исследуемых процессах составляет одну из интересных задач физики. Как правило, эта идея связана с понятием золотого сечения, т.е. числами $0,5(1 + \sqrt{5}) \approx 1,6180$ или $0,5(\sqrt{5} - 1) \approx 0,6180$.

Р. Фейман обнаружил, что золотая пропорция даёт минимальное энергетическое состояние молекулы бутадиена [1]. В области термодинамики, цикл Карно, максимальное значение коэффициента полезного действия холодильной и тепловой машины одновременно равно 0,6180 [2]. В теории электрослабых взаимодействий есть отношения, совпадающие с золотым сечением [3].



В статистической физике [4] результатов подобного рода нет, что и послужило поводом для проведения данной работы.

1. Постановка задачи

Здесь будет рассматриваться, как наиболее часто встречающееся, простейшее линейное стохастическое дифференциальное уравнение первого порядка в прямых производных с одним случайным коэффициентом. Уравнения такого рода можно найти в задачах статистической радиофизики [5], а также при исследовании процессов рождения и гибели (генерационно-рекомбинационные) частиц некоторого вида: молекулы в случае химических реакций, электроны, фотоны, бактерии в биологических популяциях [6]. Таким образом, решается модельная задача, которая имеет широкий спектр применений.

Принципиальным моментом данного исследования является представление случайного характера изменения коэффициента исходного уравнения в виде немарковского дихотомического шума, имеющего в своей структуре функцию распределения Эрланга и произвольное время корреляции. Как известно, телеграфный сигнал к гауссовским процессам не относится, что требует применения специальных методов решения поставленной здесь задачи. Далее будет сделана попытка объяснения выбора фактора случайности именно в такой форме с точки зрения привлечения понятия «двойственности», как причины, следствием которой является пропорция золотого сечения.

Одними из важнейших физических понятий являются «энергия» и «мощность». Исходя из этого, здесь, в частности, будет вычислено среднеквадратичное значение, которое определяет интенсивность и служит мерой средней мощности, несомой выборочной функцией исследуемого случайного процесса.

Цель состоит в том, чтобы получить замкнутые уравнения для моментов, решения которых будут иметь стационарный или нестационарный режим в зависимости от того, связаны или нет параметры нашей задачи пропорцией золотого сечения. В результате мы определим класс случайных процессов, встречающихся в прикладных исследованиях и содержащих указанную пропорцию.

2. Исходная модель стохастического процесса

Рассмотрим макроскопическую систему с динамикой развития согласно уравнению

$$\frac{d}{dt}N(t) = \gamma(t)N(t) + a, \quad N(0) = 0.$$

Для конкретности будем придерживаться обычной интерпретации этого уравнения. Согласно ей величина $N(t)$ соответствует случайной численности заселённости некоторого состояния, γ – параметр роста, т.е. разность между скоростями генерирования и рекомбинации частиц произвольной природы, a – интенсивность увеличения их числа за счет внешнего источника, иммиграция. Внешняя среда воздействует на систему через параметр γ , который становится случайной функцией времени. Представим $\gamma(t)$ в виде двух слагаемых, т.е. $\gamma(t) = h + \sigma I(t)$, где h соответствует среднему состоянию параметра роста, $I(t)$ – дихотомический шум, $\sigma I(t)$ описывает флуктуации $\gamma(t)$ относительно h с интенсивностью σ . Очевидно, что если средняя скорость рекомбинации равна средней скорости генерирования – своеобразное динамическое равновесие когда параметр $h = 0$, изменение численности $N(t)$ в детерминированном случае $\sigma = 0$ происходит только за счёт иммиграции, т.е. параметра a .

Итак, приходим к уравнению

$$\frac{d}{dt}N(t) = -h \cdot N(t) + \sigma N(t)I(t) + a, \quad (1)$$

где $h = \mu - \lambda$, μ – интенсивность гибели, λ – интенсивность рождаемости. Принимается $\mu \geq \lambda$, $\sigma > 0$.

Дальнейшая задача состоит в том, чтобы определить безусловные плотности вероятности парного процесса $(N(t)I(t))$ и вычислить при их помощи второй момент $\overline{N^2}(t)$.

3. Уравнения Колмогорова для безусловных плотностей вероятности парного процесса $(N(t)I(t))$ и следующий из них второй момент $\overline{N^2}(t)$ в марковском варианте $I(t)$

Как известно, если $I(t)$ является марковским процессом, эволюция которого описывается уравнениями для плотностей вероятности $Q_{\pm}(t) = Q(I(t) = j \in \pm 1)$ вида

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} Q_+(t) = \alpha_2 Q_-(t) - \alpha_1 Q_+(t), \\ \frac{d}{dt} Q_-(t) = \alpha_1 Q_+(t) - \alpha_2 Q_-(t), \end{cases} \quad (2)$$

где $\alpha_{1,2}$ – средние частоты переходов между уровнями „ ± 1 ”, парный процесс $(N(t)I(t))$ тоже марковский и его безусловные плотности вероятностей

$P_{\pm}(x,t) = P(N(t) \in (x, x + dx); I(t) = j \in \pm 1)$ подчиняются уравнениям [7, 8]



$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_+(x, t) &= -\frac{\partial}{\partial x} \{ (a - (h - \sigma)x) P_+(x, t) \} - \alpha_1 P_+(x, t) + \alpha_2 P_-(x, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} P_-(x, t) &= -\frac{\partial}{\partial x} \{ (a - (h + \sigma)x) P_-(x, t) \} - \alpha_2 P_-(x, t) + \alpha_1 P_+(x, t). \end{aligned} \quad (3)$$

Структура системы (3) следующая. Процесс $I(t)$ флуктуирует независимо от $N(t)$, поэтому изменение $P_{\pm}(x, t)$ за время Δt обусловлено двумя отдельными причинами, которые в первом порядке по Δt являются аддитивными. Таким образом, уравнения для $P_{\pm}(x, t)$ состоят из двух частей: первые слагаемые в правой части (3) описывают эволюцию $N(t)$ при фиксированном значении $I(t)$, а вторые и третьи отвечают за эволюцию $I(t)$ согласно системе (2), с заменой Q_{\pm} на P_{\pm} .

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \bar{x}_+^2(t) = 2a\bar{x}_+(t) - (2h - 2\sigma + \alpha_1)\bar{x}_+^2(t) + \alpha_2\bar{x}_-^2(t), \\ \frac{d}{dt} \bar{x}_-^2(t) = 2a\bar{x}_-(t) - (2h + 2\sigma + \alpha_2)\bar{x}_-^2(t) + \alpha_1\bar{x}_+^2(t). \end{cases} \quad (5)$$

В образах по Лапласу с параметром s и начальными условиями $\bar{x}_+^2(0) = \bar{x}_-^2(0) = 0$ из (5) находим

$$\begin{aligned} \bar{x}_+^2(s) &= \frac{2a(s+d)}{f_2(s)} \cdot \bar{x}_+(s) + \frac{2a\alpha_2}{f_2(s)} \cdot \bar{x}_-(s), \\ \bar{x}_-^2(s) &= \frac{2a\alpha_1}{f_2(s)} \cdot \bar{x}_+(s) + \frac{2a(s+b)}{f_2(s)} \cdot \bar{x}_-(s), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} d &= \alpha_2 + 2(h + \sigma), \\ f_2(s) &= s^2 + (\alpha_1 + \alpha_2 + 4h)s + 2\alpha_1(h + \sigma) + \\ &\quad + 2\alpha_2(h - \sigma) + 4(h^2 - \sigma^2), \\ b &= \alpha_1 + 2(h - \sigma). \end{aligned}$$

Интерес представляют не совместные вероятности для переменной состояния x и флуктуирующего параметра, а плотность вероятности только переменной состояния, т.е. $P(x, t)$. Очевидно, что

$$P(x, t) = P_+(x, t) + P_-(x, t).$$

В этом случае, согласно (4) имеем:

$$\bar{x}^2(s) = \bar{x}_+^2(s) + \bar{x}_-^2(s)$$

и из (6) находим

$$\begin{aligned} \bar{x}^2(s) &= \frac{2a(s+d)+2a\alpha_1}{f_2(s)} \bar{x}_+(s) + \\ &\quad + \frac{2a(s+b)+2a\alpha_2}{f_2(s)} \bar{x}_-(s). \end{aligned} \quad (7)$$

Далее необходимо вычислить первые моменты $\bar{x}_{\pm}(s)$.

Определим частные среднеквадратичные как

$$\bar{x}_{\pm}^2(t) = \int_0^{\infty} x^2 \cdot P_{\pm}(x, t) dx. \quad (4)$$

Следуя (4), умножим уравнения системы (3) на x и проинтегрируем результат в пределах $[0, \infty)$. С учетом соотношений

$$x^2 \frac{\partial}{\partial x} P_{\pm}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} x^2 P_{\pm}(x, t) - 2x P_{\pm}(x, t),$$

$x^3 \frac{\partial}{\partial x} P_{\pm}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} x^3 P_{\pm}(x, t) - 3x P_{\pm}(x, t)$ получаем:

4. Первые моменты $\bar{x}_{\pm}(s)$ и условие их стационарности

Кроме того, что $\bar{x}_{\pm}(s)$ входят в выражение для $\bar{x}^2(s)$ они представляют самостоятельный интерес, так как содержат пропорцию золотого сечения. Далее будет рассматриваться модель с симметричным телеграфным сигналом.

Определив частные средние в виде

$$\bar{x}_{\pm}(t) = \int_0^{\infty} x \cdot P_{\pm}(x, t) dx; \quad \bar{x}(t) = \bar{x}_+(t) + \bar{x}_-(t),$$

из (3) находим:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \bar{x}_+(t) = a \cdot Q_+ - (h - \sigma + \alpha_1)\bar{x}_+(t) + \alpha_2\bar{x}_-(t), \\ \frac{d}{dt} \bar{x}_-(t) = a \cdot Q_- - (h + \sigma + \alpha_2)\bar{x}_-(t) + \alpha_1\bar{x}_+(t), \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{где } Q_+ = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad Q_- = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}.$$

При выводе (8), как и в случае системы (3), считалось, что

$$\int_0^{\infty} \frac{d}{dx} x P_{\pm}(x, t) dx = 0, \quad \int_0^{\infty} \frac{d}{dx} x^2 P_{\pm}(x, t) dx = 0$$

в силу быстрого убывания $P_{\pm}(x, t)$ при $x = +\infty$. В образах по Лапласу с параметром s и начальными условиями $\bar{x}_+(0) = \bar{x}_-(0) = 0$ из (8) получаем систему

$$\begin{cases} (s + \tilde{b})\bar{x}_+(s) - \alpha_2 \cdot \bar{x}_-(s) = a \cdot s^{-1} Q_+, \\ -\alpha_1 \cdot \bar{x}_+(s) + (s + \tilde{d})\bar{x}_-(s) = a \cdot s^{-1} Q_-, \end{cases} \quad (9)$$



где $\tilde{b} = \alpha_1 + h - \sigma$; $\tilde{d} = \alpha_2 + h + \sigma$.

Решение (9) при условии $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ даёт частные средние $\bar{x}_{\pm}(s)$ и соответственно $\bar{x}(s)$:

$$\bar{x}(s) = \frac{a(s + 2\alpha + h)}{s[s^2 + 2(\alpha + h)s + \sigma^2(z^2 + 2\frac{\alpha}{\sigma}z - 1)]},$$

где $z = h \cdot \sigma^{-1}$. Стационарное значение первого момента существует, если по теореме Гурвица для многочленов второй степени $2(\alpha + h) > 0$, что всегда выполняется, и

$$z^2 + 2\frac{\alpha}{\sigma}z - 1 > 0. \quad (10)$$

Когда $\alpha = 2^{-1}\sigma$, из (10) следует неравенство

$$z^2 + z - 1 > 0.$$

Положительный корень уравнения $z^2 + z - 1 = 0$ есть $z_1 = 0,6180$ – величина, обратная золотому сечению 1,6180. Если $z = 0,62$, то $z^2 + z - 1 > 0$ – стационарный режим \bar{x} есть. Если $z = 0,6$, то

$$\overline{x^2}(s) = \frac{a^2 \cdot \{2s^2 + 2(4\alpha + 3h)s + 4\sigma^2 \cdot (z^2 + 3\frac{\alpha}{\sigma}z + 2\frac{\alpha^2}{\sigma^2} + 1)\}}{s \{s^2 + 2(\alpha + 2h)s + 4\sigma^2(z^2 + \frac{\alpha}{\sigma}z - 1)\} \{s^2 + 2(\alpha + h)s + \sigma^2(z^2 + 2\frac{\alpha}{\sigma}z - 1)\}}.$$

Далее нас будут интересовать корни уравнений

$$s^2 + 2(\alpha + 2h)s + 4\sigma^2(z^2 + \frac{\alpha}{\sigma}z - 1) = 0,$$

$$s^2 + 2(\alpha + h)s + \sigma^2(z^2 + 2\frac{\alpha}{\sigma}z - 1) = 0.$$

Очевидно, что стационарный режим среднеквадратичного реализуется, если эти корни имеют отрицательную действительную часть. По теореме Гурвица такой вариант существует при условиях $\alpha + 2h > 0$ и $\alpha + h > 0$, что всегда имеет место, и

$$\begin{aligned} z^2 + \frac{\alpha}{\sigma}z - 1 > 0, \\ z^2 + 2\frac{\alpha}{\sigma}z - 1 > 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Пропорция золотого сечения следует из (11) при условии $\alpha = \sigma$. В этом случае имеем $z^2 + z - 1 > 0$, $z^2 + 2z - 1 > 0$. Первое неравенство выполняется, когда $z > 0,6180$. Положительный корень уравнения $z^2 + 2z - 1 = 0$ есть $z \approx 0,4142$. Второе неравенство выполняется, когда $z > 0,4142$ и тем более при $z > 0,6180$. Таким образом, если $\alpha = \sigma$, стационарное значение $\overline{x^2}(t)$ существует при условии $h > 0,6180\sigma$ и имеет следующий вид:

$$\overline{x^2} = \lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \overline{x^2}(s) = \frac{a^2(z^2 + 3z + 3)}{\sigma^2(z^2 + z - 1) \cdot (z^2 + 2z - 1)}.$$

Пропорция золотого сечения содержится в знаменателе $\overline{x^2}$.

$z^2 + z - 1 < 0$ – стационарного режима \bar{x} нет.

Таким образом, при условии $h > 0,6180\sigma$ полюса функции $s\bar{x}(s)$ расположены в левой части комплексной s -плоскости, что позволяет найти стационарное значение первого момента:

$$\bar{x} = \lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \overline{x}(s) = \frac{a(2\alpha + h)}{\sigma^2(z^2 + z - 1)}.$$

Пропорция золотого сечения содержится в знаменателе \bar{x} .

5. Стационарное значение среднеквадратичного и условия его реализации с учётом выражений для частных средних $\bar{x}_{\pm}(s)$

После вычисления из системы (9) частных средних $\bar{x}_{\pm}(s)$ и подстановки их в (7) промежуточные выкладки опускаем, находим замкнутое выражение для среднеквадратичного:

6. Гипотеза двойственности и следующая из неё модель дихотомического шума

В данной статье, чтобы получить уравнение золотого сечения, принималось $\alpha = \sigma$ или $\alpha = 2^{-1}\sigma$. Эти допущения можно не делать, если изменить модель дихотомического шума.

Обратимся к связанной с золотым сечением концепции двойственности [9], понимая под этим присутствие в модели некоторой системы или процесса, состоящих из двух неразрывно связанных частей, которые взаимно определяют и дополняют друг друга. Поясним сказанное на примере цикла Карно [2]. Тепловые и холодильные машины можно считать двойственными, так как они переходят друг в друга при обращениях идеального цикла Карно. Максимальное значение коэффициента полезного действия холодильной и тепловой машины одновременно равно 0,6180. В нашем случае представление о двойственности определяется тем, что дихотомический шум имеет два состояния, т.е. ± 1 . Этого, однако, не достаточно и пришлось предполагать связь между параметрами α и σ . Допустим, что два состояния остаются, но функция распределения времени жизни шума $I(t)$ в „-1” задаётся согласно закону Эрланга первого порядка, а в „+1” остаётся экспоненциальное распределение, как для обычного марковского варианта. Корреляционная функция такого телеграфного сигнала осциллирует во



времени [10], и он, следовательно, относится к случайным процессам со скрытой периодичностью, т.е. состоит одновременно из двух частей – детерминированной и случайной. Известны и другие модели стохастических процессов, имеющих скрытую периодичность [11]. Гипотеза двойственности здесь выполняется.

Таким образом, далее мы принимаем, что

$$F_+(t) = 1 - \exp(-at), \quad (12)$$

$$F_-(t) = 1 - \exp(-at) - at \cdot \exp(-at).$$

С этими функциями распределения дихотомический шум относится к немарковским случайным процессам. Одним из приёмов их исследований является метод псевдофаз [12], при помощи которого в следующем разделе будут получены уравнения для плотностей вероятности парного процесса $(N(t), I(t))$.

7. Кинетические уравнения для плотности вероятности парного процесса $(N(t), I(t))$, имеющего в своей структуре дихотомический шум с функцией распределения Эрланга. Метод псевдофаз

Суть метода псевдофаз состоит в том, что функцию распределения можно считать распре-

делением суммы $F_-(t)$ независимых случайных величин, каждая из которых распределена экспоненциально с параметром α . В нашей модели случайное время жизни процесса $I(t)$ в состоянии „-1” складывается из двух времён (фаз). Из „+1” процесс переходит сначала в „-1,1”, затем в „-1,2” и после этого обратно в „+1”. Далее всё повторяется. Таким образом, состояние „-1” определяется как сумма двух состояний – вторые индексы у „-1”. Соответственно для плотностей вероятности $Q_+(t) = Q(I(t) = 1)$, $Q_{-1,1}(t) = Q(I(t) = -1, 1)$, $Q_{-1,2}(t) = Q(I(t) = -1, 2)$ имеем аналог системы (2):

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} Q_+(t) = -\alpha Q_+(t) + \alpha Q_{-1,2}(t), \\ \frac{d}{dt} Q_{-1,1}(t) = -\alpha Q_{-1,1}(t) + \alpha Q_+(t), \\ \frac{d}{dt} Q_{-1,2}(t) = -\alpha Q_{-1,2}(t) + \alpha Q_{-1,1}(t). \end{cases} \quad (13)$$

Теперь процесс $I(t)$ является марковским, поэтому структура системы (3) сохраняется и мы получаем следующие кинетические уравнения:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} P_+(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \{ (a - (h - \sigma)x) P_+(x, t) \} - \alpha P_+(x, t) + \alpha P_{-1,2}(x, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} P_{-1,1}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \{ (a - (h + \sigma)x) P_{-1,1}(x, t) \} - \alpha P_{-1,1}(x, t) + \alpha P_+(x, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} P_{-1,2}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \{ (a - (h + \sigma)x) P_{-1,2}(x, t) \} - \alpha P_{-1,2}(x, t) + \alpha P_{-1,1}(x, t). \end{cases} \quad (14)$$

По смыслу метода псевдофаз плотность вероятности только переменной состояния x имеет вид

$$P(x, t) = P_+(x, t) + P_{-1,1}(x, t) + P_{-1,2}(x, t).$$

что позволяет определить моменты как суммы частных средних:

$$\overline{x^2}(t) = \overline{x_+^2}(t) + \overline{x_{-1,1}^2}(t) + \overline{x_{-1,2}^2}(t),$$

$$\overline{x}(t) = \overline{x_+}(t) + \overline{x_{-1,1}}(t) + \overline{x_{-1,2}}(t).$$

Собственно среднее и среднеквадратичное вычисляются из системы (14) по той же методике, что и в марковском варианте задачи. Подробно останавливаться на выводе и решении уравнений для $\overline{x_+}(t)$, $\overline{x_{-1,1}}(t)$, $\overline{x_{-1,2}}(t)$, и $\overline{x_+^2}(t)$, $\overline{x_{-1,1}^2}(t)$, $\overline{x_{-1,2}^2}(t)$ мы здесь не будем, а перейдём сразу к конечным результатам – условиям существования стационарных моментов $\overline{x}(t)$ и $\overline{x^2}(t)$ по признакам Гурвица.

Отметим, что в случае функций распределения (12) процесс $I(t)$ не будет симметричным телеграфным сигналом. В стационарном режиме из (13) следует

$$Q_+ = \frac{1}{3}; \quad Q_- = Q_{-1,1} + Q_{-1,2} = \frac{2}{3},$$

т.е. $Q_- > Q_+$, и чётко проявляется двойственность $I(t)$.

8. Стационарность моментов $\overline{x}(t)$ и $\overline{x^2}(t)$ парного процесса $(N(t), I(t))$, имеющего в своей структуре дихотомический шум с распределением Эрланга

Уравнения для среднего и среднеквадратичного, которые следуют из системы (14), достаточно просто решаются при помощи преобразования Лапласа с параметром s .

В случае начальных условий

$$\overline{x_+}(0) = \overline{x_{-1,1}}(0) = \overline{x_{-1,2}}(0) = 0$$

находим образ первого момента:



$$\overline{x(s)} = \frac{a(3s^2 + (9\alpha + 6h + 2\sigma)s + 3(h + 2\alpha)(h + \alpha) + \sigma(2h + 3\alpha) - \sigma^2 + 3\alpha^2)}{3s(s^3 + a_1s^2 + a_2s + a_3)},$$

где $a_1 = 3\alpha + 3h + \sigma$; $a_2 = (h + \alpha + \sigma)[3(h + \alpha) - \sigma]$;

$$a_3 = (h + \alpha)^3 + \sigma^3 \left[\left(\frac{h + \alpha}{\sigma} \right)^2 - \frac{h + \alpha}{\sigma} - 1 \right] - \alpha^3.$$

Далее, как и в марковской модели, нас будут интересовать корни многочлена, стоящего в знаменателе $\overline{x(s)}$. По теореме Гурвица эти корни имеют отрицательную действительную часть, если

$$a_1 = 3(\alpha + h) + \sigma > 0,$$

$a_1a_2 - a_3 = 8(h + \alpha + \sigma)(\alpha + h)^2 + \alpha^3 > 0$, что всегда выполняется, и

$$a_3 = (h + \alpha)^3 + \sigma^3(z^2 - z - 1) - \alpha^3 > 0, \quad (15)$$

где $z = (h + \alpha)\sigma^{-1}$. В свою очередь, неравенство (15) выполняется, когда $z^2 - z - 1 = 0$, так как $(h + \alpha)^3 > \alpha^3$, что и даёт уравнение золотого сечения с решением $z = 1,6180$. Никаких условий, связывающих при этом параметры α , σ , h , здесь нет. В марковской модели такое условие было: $\alpha = 2^{-1}\sigma$. «Отстроимся» от $z = 1,6180$ к значению $z = 1,62$. В этом случае $z^2 - z - 1 > 0$ и, так как $(h + \alpha)^3 - \alpha^3 > 0$, получаем $a_3 > 0$ – стационарный режим есть. При других значениях $z > 1,6180$ будет $z^2 - z - 1 > 0$, и, следовательно, $a_3 > 0$. Реализация нестационарного режима здесь невозможна.

Теперь «отстроимся» к значению $z = 1,6$,

$$\overline{x^2(s)} = \frac{2a^2\{\Psi_1(s)\varphi_1(s) + \Psi_2(s)\varphi_2(s) + \Psi_3(s)\varphi_3(s)\}}{3s(s^3 + a_1s + a_2s + a_3)(s^3 + b_1s + b_2s + b_3)},$$

где $\Psi_1(s), \dots, \varphi_3(s)$ полиномы второй степени по s , которые на стационарность среднеквадратичного

$$\Psi_1(s) = s^2 + [3\alpha + 4(h + \sigma)]s + 2[2(h + \sigma) + \alpha](h + \sigma + \alpha) + \alpha^2,$$

$$\varphi_3(s) = s^2 + (3\alpha + 2h)s - (\sigma - h - \alpha)(h + 2\alpha + \sigma) + \alpha^2.$$

Для нас интерес представляют коэффициенты b_1, b_2, b_3 :

$$b_1 = 3(2h + \alpha) + 2\sigma, \quad b_2 = (2h + \alpha)(6h + 3\alpha + 4\sigma) - 4\sigma^2,$$

$$b_3 = (2h + \alpha)^3 + 2\sigma^3 \left[\left(\frac{2h + \alpha}{\sigma} \right)^2 - 2 \cdot \frac{2h + \alpha}{\sigma} - 4 \right] - \alpha^3.$$

Как обычно, корни уравнения $s^3 + b_1s^2 + b_2s + b_3 = 0$ имеют отрицательную действительную часть, если $b_1 > 0$, $b_1b_2 - b_3 = 8(2h + \alpha)^2 \cdot (2h + \alpha + 2\sigma) + \alpha^3 > 0$, что всегда выполняется, и

что даёт $z^2 - z - 1 = -0,04$ и знак a_3 зависит от величины $\alpha\sigma^{-1}$. В числах имеем:

$$a_3 \sim z^3 + z^2 - z - 1 - \left(\frac{\alpha}{\sigma} \right)^3 = 4,056 - \left(\frac{\alpha}{\sigma} \right)^3.$$

Так как $\sqrt[3]{4,056} \approx 1,5948$, то $a_3 > 0$, если $\alpha\sigma^{-1} < 1,5948$.

Например, с $h\sigma^{-1} = 0,1$ получаем $\alpha\sigma^{-1} = 1,6 - h\sigma^{-1} = 1,5$, соответственно $(\alpha\sigma^{-1})^3 = 3,375$. В свою очередь, $z^3 + z^2 - z - 1 = 4,056$ и $a_3 > 0$, как это и должно быть. Нестационарный режим здесь возможен, если $\alpha\sigma^{-1} > 1,5948$. Допустим, что $h\sigma^{-1} = 0,005$. В этом случае $\alpha\sigma^{-1} = 1,595$ и соответственно $(\alpha\sigma^{-1})^3 = 4,0577$, но $z^3 + z^2 - z - 1 = 4,056$ – мы получаем $a_3 < 0$, т.е. нестационарный режим. Когда $z \leq 1$, имеем $z^3 + z^2 - z - 1 \leq 0$ и $a_3 < 0$ при любых значениях $\alpha\sigma^{-1}$ и $h\sigma^{-1}$, соответствующих, конечно, условию $(h + \alpha)\sigma^{-1} \leq 1$.

Таким образом, только стационарность первого момента реализуется, если $(h + \alpha)\sigma^{-1} \geq 1,6180$.

Рассмотрим стационарность среднеквадратичного $\overline{x^2(t)}$ с начальными условиями

$$\overline{x_1^2(0)} = \overline{x_{-1,1}^2(0)} = \overline{x_{-1,2}^2(0)}.$$

Имеем в образах по Лапласу:

не влияют, поэтому здесь приводятся только некоторые из них:

$$b_3 = \left\{ z^3 + 2(z^2 - 2z - 4) - \left(\frac{\alpha}{\sigma} \right)^3 \right\} \sigma^3 > 0, \quad (16)$$

где $z = (2h + \alpha)\sigma^{-1}$. Неравенство (16) имеет место при условии $z^2 - 2z - 4 = 0$ – получаем уравнение, положительным корнем которого



является удвоенное значение золотой пропорции, т.е. $z \approx 3,2360 = 2 \cdot 1,6180$. Очевидно, что при $z > 2 \cdot 1,6180$ будет $z^2 - 2z - 4 > 0$ и, следовательно, $b_3 > 0$. Реализация нестационарного режима здесь невозможна.

«Отстроимся» к $z = 3,2$. Теперь $2 \cdot (z^2 - 2z - 4) = -0,32$ и знак b_3 зависит от величины $\alpha\sigma^{-1}$. В числах имеем:

$$b_3 \sim z^3 + 2 \cdot (z^2 - 2z - 4) - \left(\frac{\alpha}{\sigma}\right)^3 = 32,448 - \left(\frac{\alpha}{\sigma}\right)^3.$$

Так как $\sqrt[3]{32,448} \approx 3,1895$, то $b_3 > 0$, если $\alpha\sigma^{-1} < 3,1895$. Например, с $2h\sigma^{-1} = 0,15$ получаем $\alpha\sigma^{-1} = 3,05$ и $(\alpha\sigma^{-1})^3 = 28,372$, что дает $b_3 > 0$ – стационарный режим есть. Рассмотрим возможность реализации нестационарного режима с $z = 3,2$ и $\alpha\sigma^{-1} > 3,1895$. Допустим, что $2h\sigma^{-1} = 0,005$. В этом случае $\alpha\sigma^{-1} = 3,195$ и $(\alpha\sigma^{-1})^3 = 32,615$. Так как $32,615 > 32,448$, то приходим к $b_3 < 0$ – есть нестационарный режим.

Таким образом, только стационарность среднеквадратичного имеет место, если $2(h + \alpha)\sigma^{-1} \geq 2 \cdot 1,6180$.

$$\overline{x^2} = \lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \overline{x^2(s)} = \frac{a^2(27z^4 + 27z^3 - z^2 + 18z + 12)}{3\sigma^2(z^2 - z - 1)(z^2 - 2z - 4)}, \quad (18)$$

где $z = \alpha\sigma^{-1} > 2 \cdot 1,6180$.

Сравнивая выражения (17) и (18), можно заметить правило записи знаменателей. Число квадратных трёхчленов в круглых скобках определяется порядком момента. Каждый трёхчлен состоит из следующих слагаемых: первым всегда будет z^2 с коэффициентом единица, второе есть z с коэффициентом, равным порядку момента, свободный член – квадрат этого порядка. Очередность смены знаков всегда одна: плюс, минус, минус. Следуя указанному мнемоническому правилу, запишем знаменатель $\overline{x^3}$:

$$(z^2 - z - 1)(z^2 - 2z - 4)(z^2 - 3z - 9). \quad (19)$$

Проверим этот результат непосредственным вычислением $\overline{x^3}$.

$$\overline{x^3} = \frac{a(27z^6 + 54z^5 + 109z^4 + 118z^3 + 191z^2 + 42z - 12)}{\sigma^3(z^2 - z - 1)(z^2 - 2z - 4)(z^2 - 3z - 9)}. \quad (22)$$

Выражение (22) справедливо, конечно, при условии, что $\alpha\sigma^{-1} > 3 \cdot 1,6180$ и его знаменатель совпадает с предполагаемой формой (19).

$$(z^2 - z - 1) \cdot \dots \cdot (z^2 - nz - n^2) = \prod_{k=1}^n (z^2 - kz - k^2),$$

Условие отрицательности действительных частей корней уравнения $s^3 + a_1s^2 + a_2s + a_3 = 0$ было получено ранее, когда рассматривался первый момент $\overline{x(s)}$.

9. Пропорция золотого сечения в стационарных моментах парного процесса $(N(t), I(t))$ с параметром $h = 0$

Полученные в предыдущем разделе выражения для среднего и среднеквадратичного упрощаются в случае $h = 0$. Менее громоздкие вычисления позволяют найти пропорцию золотого сечения в моментах более высокого порядка, чем второй, что интересно с точки зрения установления общих законов гармонии процесса $(N(t), I(t))$.

Образ по Лапласу первого момента уже был вычислен и с $h = 0$ легко получаем \overline{x} :

$$\overline{x} = \lim_{s \rightarrow 0} s \cdot \overline{x(s)} = \frac{a(9z^2 + 3z - 1)}{3\sigma(z^2 - z - 1)}, \quad (17)$$

где $z = \alpha\sigma^{-1} > 1,6180$.

Аналогично находим стационарное значение среднеквадратичного с $h = 0$:

Умножим уравнения системы (14) на x^3 и проинтегрируем по x в пределах $[0, \infty)$.

В стационарном режиме после этих операций получаем:

$$\begin{cases} (\alpha - 3\sigma)\overline{x^3}_{+1} - \alpha\overline{x^3}_{-1,2} = 3a\overline{x^2}_{+1}, \\ (\alpha + 3\sigma)\overline{x^3}_{-1,1} - \alpha\overline{x^3}_{+1} = 3a\overline{x^2}_{-1,1}, \\ (\alpha + 3\sigma)\overline{x^3}_{-1,2} - \alpha\overline{x^3}_{-1,1} = 3a\overline{x^2}_{-1,2}, \end{cases} \quad (20)$$

где частные среднеквадратичные были определены ранее.

Собственно третий момент есть

$$\overline{x^3} = \overline{x^3}_{+1} + \overline{x^3}_{-1,1} + \overline{x^3}_{-1,2}, \quad (21)$$

и после решения системы (20) получаем:

Моменты $\overline{x^4}$, $\overline{x^5}$ и т.д. не определялись, но из алгоритма вычисления \overline{x} , $\overline{x^2}$, $\overline{x^3}$ следует, что знаменатель $\overline{x^n}$ будет иметь вид



и, следовательно, в точке $z = n \cdot 1,6180$ происходит перестройка нестационарных режимов изменения \bar{x}^n в стационарные.

Таким образом, моменты любого порядка связаны с пропорцией золотого сечения, в чём и проявляется гармоничность процесса ($N(t)$, $I(t)$). Примечательно, что эта пропорция встречается в различных разделах естественных наук и статистическая физика не является исключением.

Выводы

В рамках модельного стохастического дифференциального уравнения со случайным параметром показано, что через золотое сечение естественные системы приобретают стационарный режим существования, функциональную устойчивость.

Необходимым условием этого эффекта является концепция двойственности, согласно которой параметрические флуктуации, моделирующие воздействие внешней среды, представляются в виде дихотомического шума, имеющего в своей структуре две функции распределения: Эрланга первого порядка и типичной для марковских процессов показательной-степенной.

Список литературы

1. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике : в 9 т. ; пер. с англ. Т. 9. Квантовая механика II. М. : Мир, 1967. 260 с.
2. Попков В. В., Шипицин Е. В. Золотое сечение в цикле Карно // УФН. 2000. Т. 170. С. 1253–1255.
3. Владимиров Ю. С. Метафизика. М. : Бинум, 2002. 534 с.
4. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М. : Наука, 1982. 606 с.
5. Ахманов С. Ф., Дьяков Ю. Е. Введение в статистическую физику и оптику. М. : Наука, 1981. 640 с.
6. Гардинер С., Кристин В. Стохастические методы в естественных науках. М. : Мир, 1986. 526 с.
7. Тихонов В. И., Кульман Н. К. Нелинейная фильтрация и квазикогерентный приём сигналов. М. : Сов. радио, 1975. 704 с.
8. Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы. М. : Мир, 1987. 397 с.
9. Попков В. В. Двойственность // Тектологический альманах. 2000. № 1. С. 4–67.
10. Сироткин О. Л. Особенности моментных функций осциллятора с параметрической нестабильностью, обусловленной дихотомическим шумом с эрланговскими функциями распределения // Изв. вузов. Радиофизика. 2009. Т. 52, № 11. С. 921–932.
11. Болотин В. В., Москвин В. Г. О параметрических резонансах в стохастических системах // Изв. АН СССР. Механика твёрдого тела. 1972. № 4. С. 88–94.
12. Карлин С. Основы теории случайных процессов. М. : Мир, 1971. 536 с.

УДК 579.23:53.086:615.281

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МИКРОБНУЮ КЛЕТКУ (НА ПРИМЕРЕ *E. COLI* И ЦЕФАЛОСПОРИНОВ I ПОКОЛЕНИЯ)

П. С. Ерохин, Д. В. Уткин, О. С. Кузнецов,
Н. П. Коннов, Н. А. Осина

Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов
E-mail: rusrap1@microbe.ru

Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано изменение клеточной стенки *E. coli* под воздействием Цефазолина-АКОС. С использованием режимов прерывистого и непрерывного контакта установлено, что повреждающее действие антибиотика Цефазолин-АКОС отмечено через 30 мин экспозиции. Физические показатели позволяют получать более полную информацию о воздействии антибиотика на микроорганизмы.

Ключевые слова: АСМ, полуконтактный режим, контактный режим, микроорганизмы, антибактериальные препараты, шероховатость, сила адгезии, распределение латеральных характеристик, чувствительность.

Application of Atomic Force Microscopy for Detection of Influence of Antibiotic Upon the Microbial Cell (on the Model of *E. coli* and I Generation Cephalosporins)

P. S. Erokhin, D. V. Utkin, O. S. Kuznetsov,
N. P. Konnov, N. A. Osina

Alteration of *E. coli* cell wall caused by Cefazolin-AKOS was observed atomic force microscopy (AFM). Using semi-contact and contact modes the damaging effect of the Cefazolin-AKOS antibiotic was shown after a 30 minutes exposure. The assessment of physical





parameters of cell allow to get more detailed information on the effect of antibiotics on microorganisms.

Key words: AFM, semi-contact mode, contact mode, microorganisms, antibacterial agents, roughness, adhesion force, distribution lateral characteristics, sensitivity.

Введение

В последние годы отмечается тенденция к распространению множественной резистентности микроорганизмов к антибактериальным препаратам, что существенно снижает эффективность противомикробной терапии.

На сегодняшний день основными регламентируемыми способами определения чувствительности бактерий к противомикробным препаратам являются метод серийных разведений и диско-диффузионный метод [1]. Кроме того, для определения чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам рядом исследователей предложено использование различных методов: радиоиммунного (RIA) и ферментативного анализа [2, 3], поверхностного плазмонного резонанса [4, 5], оптических и биочипов [6, 7]. Однако указанные методы длительны или требуют использования специфических меток, кроме того, обладают недостаточной информативностью анализа.

Альтернативным методом определения чувствительности бактерий к антибиотикам является атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Так, рядом авторов [8–10] были сделаны первые шаги по привлечению методов АСМ в качестве инструмента определения бактерицидного действия антибиотиков в отношении кишечных инфекций. В [8] показано, что одним из параметров, характеризующих активность цефодизиминов в отношении бактерий, является шероховатость клеточной стенки микроорганизмов. Более того, с использованием полуконтактного метода было установлено [9], что у бактерий, обработанных ванкомицином, кроме увеличения шероховатости поверхности бактерий отмечалось значительное снижение их высоты. Так, на модели *P.aeruginosa* и *E.coli* [10] методом рассогласования выявлено бактерицидное действие аминогликозидов.

Однако представленные выше данные получены с использованием только бесконтактного режима исследований и не охватывают всего многообразия параметров АСМ, которые в настоящее время могут дать значительные дополнительные характеристики микроорганизмов в условиях действия антибиотика.

Цель работы заключалась в оценке возможностей применения АСМ для определения чувствительности бактерий к антибиотикам.

1. Материалы и методы

Культуру *E.coli* на абиотической поверхности выращивали в LB бульоне на круглом покровном стекле диаметром 18 мм (Merck, Германия), помещенном в чашки Петри (диаметром 4 см) в течение 24–48 ч при температуре 37 °С.

С целью изучения динамики изменения физических характеристик микроорганизмов – шероховатости, адгезивности, разности латеральных сил штамм обрабатывали антибактериальным препаратом («Цефазолин-АКОС» (Синтез, Россия)) в субингибирующих концентрациях от 10 до 50 мкг/мл с экспозицией 30 мин и 1 ч.

Цефазолин относится к группе цефалоспоринов, которые на современном этапе широко применяются в клинической практике благодаря высокой эффективности и низкой токсичности.

Принцип действия цефалоспоринов, как и других бета-лактамовых антибиотиков, заключается в нарушении синтеза клеточной стенки бактерий, что приводит к их гибели. Эффективность визуализации поверхностных структур бактериальных клеток с помощью АСМ определила выбор цефазолина в качестве объекта исследований.

Фиксацию и обеззараживание материала проводили 2.5% раствором глутаральдегида с экспозицией 2 ч при температуре 4 °С. Для удаления фиксатора биопрепарат центрифугировали в бидистиллированной воде при 6000 об./мин в течение 20 мин. Перед проведением АСМ 4 мкл суспензии высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Работа проводилась на атомно-силовом микроскопе Solver P47-PRO (NT-MDT, Россия) с использованием кремниевых кантилеверов NSG01 (NT-MDT, Россия), напыленных золотом, для полуконтактной АСМ (резонансная частота кантилевера составляла 120 кГц, константа жесткости – 5.5 Н/м) и CSG10 (NT-MDT, Россия) для контактной АСМ (резонансная частота – 20 кГц, константа жесткости – 0,1 Н/м). Исследования выполняли в режимах прерывистого и непрерывного контакта АСМ следующими методами: полуконтактным, рассогласования, латеральных сил и модуляции силы.

Исследования проводились при оптимальных значениях основных параметров сканирования (амплитуда колебаний кантилевера



Resonance 22 единицы, начальная фаза его колебаний **Phase** 240°, скорость сканирования **Frequency** 0.75 Гц, коэффициент усиления цепи обратной связи **FB Gain** 0.3 единицы, **Set Point** 19 единиц (величина **Set Point** и начальный уровень сигнала **DFL** определяли величину силы взаимодействия зонда с поверхностью образца)).

Последовательность АСМ изображений и кривых АСМ спектроскопии изучаемых объектов подвергалась обработке в программном обеспечении микроскопа (Image Analysis). В качестве отрицательного контроля был выбран препарат, не обработанный антибиотиком.

Среднюю арифметическую и среднюю квадратичную шероховатости поверхности бактерий определяли методом Roughness analysis по 10 значениям, полученным в эксперименте, с указанием абсолютной погрешности.

Указанный метод способствовал вычислению основных статистических параметров исходного объекта и построению гистограммы плотности распределения значений дискретной функции, заданной в плоскости XY:

$$Z_{ij} = Z(X_i, Y_j),$$

где X_i и Y_j – число точек по осям X и Y .

Дополнительный анализ взаимодействия антибиотика с бактериями проводили с использованием полуконтактной АСМ на основе расчета автокорреляционной функции, которая определяется как усредненное по достаточно большой площади произведение высот рельефа в двух точках, отстоящих одна от другой на некотором расстоянии. При ее расчетах использовалась функ-

ция высоты рельефа, которая отсчитывалась от условно взятой средней плоскости – поверхности подложки, на которую наносился биопрепарат. Для изотропной поверхности, такой как покровное стекло с нанесенными на него бактериями, функция автокорреляции определялась как скалярное произведение средней арифметической и средней квадратичной шероховатостей объекта исследований.

Для обработки АСМ изображений использовали программу Nova (NT-MDT, Россия), позволяющую редактировать полученные АСМ изображения, а также представлять их в дву- (2D) и трехмерном (3D) формате.

2. Результаты

2.1. Полуконтактная АСМ

2.1.1. Метод Roughness analysis (анализ шероховатости)

Полученные значения средней арифметической и средней квадратичной шероховатостей поверхности бактерий составляли 38 и 47 нм для экспозиции препарата 30 мин, 47 и 60 нм для 60 мин соответственно. При концентрации антибактериального препарата менее 30 мкг/мл нарушения ультраструктуры клеточной стенки не обнаруживалось (табл. 1, рис. 1, 2). Также из табл. 1 видно, что повышение концентрации антибиотика выше указанных значений приводило к повышению средней арифметической и средней квадратичной шероховатостей, что отражает нарушения метаболических процессов микроорганизмов.

Таблица 1

Характеристики поверхности бактерий и биопленок *Escherichia coli* в условиях действия антибиотика

Время действия, мин	Концентрация мкг/мл	Шероховатость, нм				Толщина матрикса, нм	Автокорреляция, нм ²	
		Средняя арифметическая		Средняя квадратичная			Бактерия	Биопленка*
		Бактерия	Биопленка*	Бактерия	Биопленка*			
0	0	14.9±1.4	0	17.67±1.5	0	0	263.28	0
30	10	24.05±2.85	142.89	27.02±2.1	178.72	250–350	649.83	25537.3
30	20	26.69±2.11	207.71	31.61±3.2	243.40	600–700	841.67	50556.6
30	30	38.67±3.5	67.71	47.71±4.7	89.53	250–350	1844.94	6062.07
30	40	40.51±3.3	96.85	50.85±5.2	118.54	450–550	2059.93	11480.6
30	50	39.08±3.1	56.73	49.33±3.6	82.21	100–150	1927.81	4663.77
60	10	52.02±5.1	71.08	63.66±5.8	87.22	350–500	3311.59	6199.59
60	20	16.19±2	114.18	19.41±2	151.92	200–300	314.24	17346.2
60	30	46.90±4.1	203.98	60.28±5.5	240.05	150–200	2827.13	48965.4
60	40	27.08±2.4	175.28	34.55±3.1	204.28	500–600	935.61	35806.2
60	50	22.78±2.11	69.44	27.18±2.2	85.20	250–300	619.16	5916.3

*Формируется в неблагоприятных условиях существования микроорганизмов, к которым относится влияние антибиотиков.

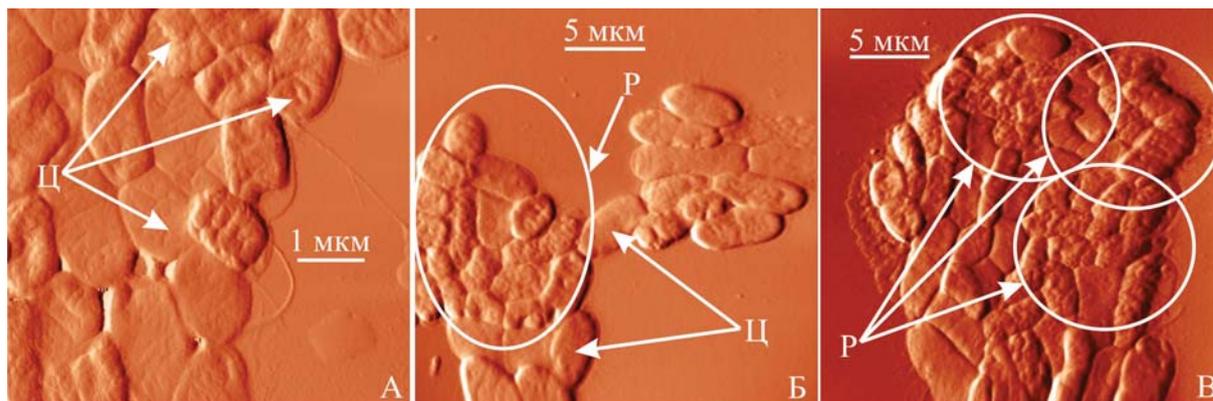


Рис. 1. АСМ изображения *E. Coli* на абиотической поверхности. Метод рассогласования. Экспозиция антибиотика: а – 0 минут, б – 30 минут, в – 60 минут. Концентрация антибиотика 30 мкг/мл. Ц – целые клетки, Р – разрушенные клетки

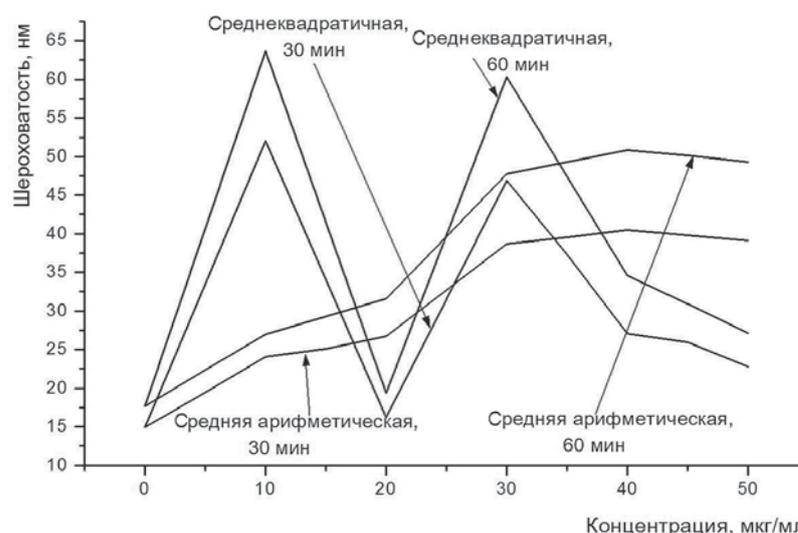


Рис. 2. Динамика изменения шероховатости клеточной стенки микроорганизмов под действием антибиотика

2.1.2. Расчет автокорреляционной функции

Полученные данные представлены в табл. 1. Изменение значений функции автокорреляции, по всей вероятности, связано с ингибированием синтеза мукопептидов, что приводит к разрушению бактериальных клеточных мембран и лизису бактерий.

Таким образом, полуконтактным методом АСМ показано, что концентрация антибиотика, равная 30 мкг/мл, является сублетальной для *Escherichia coli* и минимальной для проведения анализа чувствительности микроорганизмов к антибиотикам.

2.2. Контактные методы и АСМ спектроскопия

Как известно, в контактном методе модуляции силы кантилевер совершает вертикальные колебания сканера. В зависимости от локальной жесткости поверхности образца изменяется ве-

личина его продавливания и изгиба кантилевера. На жестких участках поверхности величина продавливания поверхности от зонда будет минимальной, а величина изгиба кантилевера максимальной.

Метод латеральных сил позволил различить области с различными коэффициентами трения биопрепарата, а также выявить особенности рельефа поверхности бактерий (рис. 3, табл. 2). Области с более высоким трением обладали повышенной яркостью, что являлось следствием формирования защитной реакции бактерий – внеклеточного матрикса предположительно полисахаридной природы.

Указанные методы в совокупности с АСМ спектроскопией использовались в дальнейшем для определения сил адгезии и латеральных характеристик бактерий с целью динамической характеристики микроорганизмов.

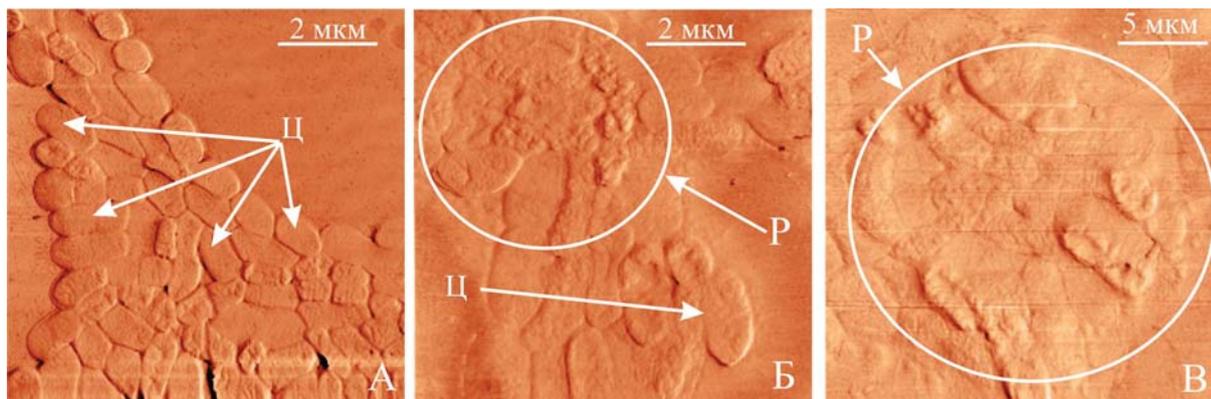


Рис. 3. АСМ изображения *E. coli* на абиотической подложке. Метод латеральных сил. Экспозиция антибиотика: а – 0 минут, б – 30 минут, в – 60 минут. Концентрация антибиотика 30 мкг/мл. Ц – целые клетки, Р – разрушенные клетки

Таблица 2

Силловые характеристики бактерий *Escherichia coli* в условиях действия антибиотика

Время действия, мин	Концентрация, мкг/мл	Сила адгезии, нН	Разность латеральных сил, пН		
			Бактерия-стекло	Бактерия-матрикс	Матрикс-стекло
0	0	15±2.5	30–40	–	–
30	10	15.16±1.83	3–4	7–10	4–6
30	20	16.11±1.98	38–40	25–31	9–13
30	30	17.78±1.91	18–22	45–50	63–72
30	40	20.41±0.35	20–27	40–45	18–20
30	50	15.21±1.43	15–20	30–45	55–60
60	10	15.21±3.29	0.03–0.05	0.04–0.07	0.07–0.12
60	20	21.54±4.51	2–5	48–60	50–55
60	30	18.81±2.47	28–32	8–12	30–40
60	40	18.6±2.94	35–40	95–115	60–75
60	50	10.96±1.18	35–40	70–84	35–44

При регистрации дополнительного торсионного изгиба получены новые данные, обусловленные моментом силы, действующей на острие зонда (см. рис. 3). Физическая сущность указанного метода заключается в том, что угол закручивания зонда при его малых отклонениях пропорционален латеральной силе. Величина же угла закручивания кантилевера измеряется оптической системой регистрации АСМ. В дальнейшем система регистрации формирует сигнал LF, который используется для получения изображения локальной силы трения по поверхности образца.

Из табл. 2 и рис. 4 видно, что с использованием контактных методов модуляции силы и латеральных сил было подтверждено, что 30-минутная экспозиция антибиотика в концентрации 30 мкг/мл является минимальной для определения чувствительности бактерий к антибиотикам (на примере *E. coli* и цефлоспоринов I поколения).

При этой концентрации происходит увеличение экспрессии адгезинов, способствующее разрыхлению мозаичной структуры наружной и внутренней мембраны бактериальной клетки, что проявляется в увеличении силы адгезии с экстремумом при сублетальной концентрации вносимого антибиотика.

Шестидесятиминутная экспозиция 10 мкг/мл антибактериального препарата способствовала частичной редукции клеточной стенки и приводила к инактивации бактерий кишечной палочки.

Последующее снижение значений силы адгезии было связано с ингибированием синтеза мукопептидов, участвующих в образовании пептидогликана, что сопровождалось гибелью бактерий *E. coli*.

Заключение

Полученные данные показывают, что минимальным временем, необходимым для опре-

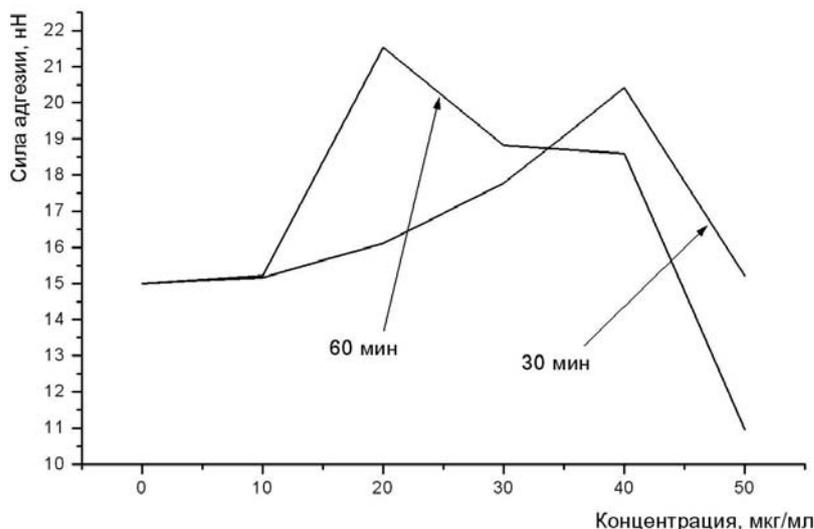


Рис 4. Динамика изменения силы адгезии микроорганизмов под действием антибиотика

деления чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам с использованием комплекса методов АСМ (прерывистого и непрерывного контакта) на основе определения шероховатости и функции автокорреляции клеточной стенки, а также силы адгезии и распределения латеральных характеристик, является 30 мин.

Сублетальной концентрацией препарата в данных условиях является 30 мкг/мл. Экспозиция антибиотика, равная 60 мин, позволяет снизить концентрацию препарата до 10 мкг/мл. Указанные концентрации и время экспозиции приводили к разрушению клеточной стенки микроорганизмов.

Таким образом, на основании измерения с помощью АСМ физических показателей – шероховатости клеточной стенки, силы адгезии микроорганизмов к покровному стеклу и разности латеральных сил, в течение короткого промежутка времени (30–60 мин) можно получить информацию о чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам.

Список литературы

1. МУК 4.2.1890-04. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Методические указания. М., 2004. 91 с.
2. Saranya S., Hemashenpagam N. Antagonistic activity and antibiotic sensitivity of Lactic acid bacteria from fermented dairy products // Adv. in Appl. Sci. Res. 2011. Vol. 2, № 4. P. 528–534.
3. Liasi S. A., Azmi T. I., Hassan M. D., Shuhaimi M., Rosfarizan M., Ariff A. B. Antimicrobial activity and antibiotic sensitivity of three isolates of lactic acid bacteria from fermented fish product, Budu // Malaysian J. of Microbiol. 2009. Vol. 5, № 1. P. 33–37.
4. Fuhrmann A., Ros R. Single-molecule force spectroscopy : a method for quantitative analysis of ligand-receptor interactions // Nanomedicine. 2010. Vol. 5, № 4. P. 657–666.
5. Deisingh A. Biosensors for microbial detection // Microbiologist. 2003. Vol. 2. P. 30–33.
6. Lourenco F. R., Pinto T. de J. A. Antibiotic microbial assay using kinetic-reading microplate system // Braz. J. of Pharm. Sci. 2011. Vol. 47, № 3. P. 573–584.
7. Vora G. J., Meador C. E., Bird M. M., Bopp C. A., Andreadis J. D., Stenger D. A. Microarray-based detection of genetic heterogeneity, antimicrobial resistance and the viable but nonculturable state in human pathogenic *Vibrio spp.* // PNAS. 2005. Vol. 102, № 52. P. 19109–19114.
8. Braga P.C., Ricci D. Atomic force microscopy : application to investigation of *Escherichia coli* morphology before and after exposure to cefodizime // Antimicrob. agents and chemother. 1998. Vol. 42, № 1. P. 18–22.
9. Nikiyan H., Vasilchenko A., Deryabin D. AFM investigations of various disturbing factors on bacterial cells // Formatex. 2010. P. 523–529.
10. Ouberai M., Garch F. E., Bussiere A., Riou M., Alsteens D., Lins L., Baussanne I., Dufrene Y. F., Bresseur R., Decout J.-L., Mingeot-Leclercq M.-P. The *Pseudomonas aeruginosa* membranes: A target for a new amphiphilic aminoglycoside derivative? // Biochim. et Biophys. Acta. 2011. Vol. 1808. P. 1716–1727.

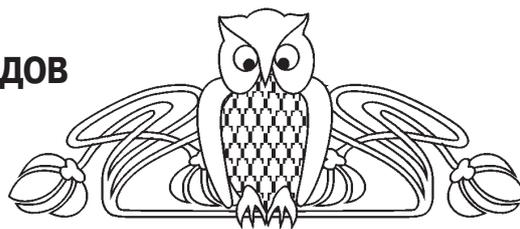


УДК 539.194

ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ВОЗМУЩЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОСНОВНЫХ ПОЛОСАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

С. П. Гавва

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



На основании аналитической теории возмущений линейных операторов используется метод построения голоморфной трансформирующей функции для колебательно-вращательного гамильтониана. Построенная операторная функция применяется для исследования возбужденных колебательных состояний и переходов между ними. Получены формулы матричных элементов и абсолютных интенсивностей спектральных линий в зависимости от колебательных и вращательных квантовых чисел для основных полос инфракрасных спектров поглощения многоатомных молекул.

Ключевые слова: колебательно-вращательный гамильтониан, метод построения трансформирующей функции, возбужденные колебательные состояния, матричные элементы, интенсивности спектральных линий.

Intensity of Spectral Lines Perturbed Vibrational Transitions States of the Main Absorption Bands Polyatomic Molecules

S. P. Gavva

Based on the analytic perturbation theory of linear operators using the method of constructing holomorphic functions for transforming the vibrational-rotational Hamiltonian. Built operator function is used to investigate the excited vibrational states and transitions between them. Formulas are obtained for the matrix elements and the absolute intensities of the spectral lines as a function of rotational and vibrational quantum numbers for the main bands of infrared absorption spectra of polyatomic molecules.

Key words: vibrational-rotational Hamiltonian, method of transforming functions, excited vibrational states, matrix elements, intensities of the spectral lines.

Введение

Настоящая работа посвящена применению метода спектрального анализа операторной теории возмущений [1] для исследования возбужденных колебательных состояний и переходов между ними, а также получению определяющих выражений абсолютных интенсивностей спектральных линий возмущенных колебательных переходов для основных инфракрасных (ИК) полос поглощения молекул. Выполненные исследования основываются на теоретических утверждениях и результатах аналитического метода теории возмущений линейных операторов для конечномерного

собственного базиса при вещественном параметре возмущений [1]. Основным результатом применяемого метода является доказательство существования голоморфной трансформирующей операторной функции $W(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} \varkappa^n W^{(n)}$ и обратной для нее $Z(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} \varkappa^n Z^{(n)}$, где n – порядок возмущения. Они позволяют осуществить преобразования подобия между тотальным проектором $P = P(0) = \sum_{k=1}^m P_k$ невозмущенного оператора T и возмущенным проектором $P(\varkappa) = \sum_{k=1}^m P_k(\varkappa)$ аналитически возмущенного оператора $T(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} \varkappa^n T^{(n)}$ согласно соотношению

$$W(\varkappa) P(0) Z(\varkappa) = P(\varkappa). \quad (1)$$

Условие (1) означает существование взаимно однозначного преобразования между собственными векторами $\{\varphi_k, k=1,2,\dots,m\}$ невозмущенного оператора T и соответствующими собственными векторами $\{\varphi_k(\varkappa), k=1,2,\dots,m\}$ возмущенного оператора $T(\varkappa)$ на основании соотношений

$$\varphi_k(\varkappa) = W(\varkappa) \varphi_k, \quad k=1,2,\dots,m. \quad (2)$$

Метод построения трансформирующей голоморфной операторной функции, описанный в аналитической теории возмущений линейных операторов [1], применялся в [2] для исследования колебательно-вращательных взаимодействий, определения волновых функций и соответствующих значений уровней энергии возбужденных и высоких возбужденных колебательных состояний многоатомных молекул. В [2] обосновывается существование и выполняется построение операторной трансформирующей функции $W_v(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} \varkappa^n W_v^{(n)}$ для возмущенного колебательного гамильтониана. Таким гамильтонианом в квантовой теории колебаний молекул с учетом колебательно-вращательных взаимодействий является гамильтониан, предложенный Е. Вильсоном и Дж. Говардом [3] и записанный



Дж. Уотсоном [4] в преобразованной форме, который представляется в виде сходящегося операторного ряда $\mathbf{H}(\mathfrak{a}) = \sum_{n=0} \mathfrak{a}^n \mathbf{H}^{(n)}$ по вещественному параметру Борна – Оппенгеймера \mathfrak{a} . Явные выражения членов $\mathbf{H}^{(n)}$, колебательно-вращательного гамильтониана $\mathbf{H}(\mathfrak{a})$, преобразованного по схеме Алиева – Уотсона [5], определяются операторными выражениями в [6, 7] до четвертого порядка теории возмущений. На основании определенной голоморфной трансформирующей функции $W_\nu(\mathfrak{a})$ получены формулы для аналитического представления волновых функций и уровней энергии возбужденных колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул.

Построенная трансформирующая операторная функция $W_\nu(\mathfrak{a})$ на основании соотношения, аналогичного (2), взаимно однозначно преобразует волновые функции $\{\Psi_{\nu_s}, s = 1, 2, \dots, 3N - 6\}$ невозмущенного гамильтониана нормальных колебаний молекул в приближении гармонического осциллятора $\mathbf{H}_{20} = \mathbf{H}^{(0)}$ в волновые функции $\{\Psi_{\nu_s}(\mathfrak{a}), s = 1, 2, \dots, 3N - 6\}$ колебательно-вращательного гамильтониана $\mathbf{H}(\mathfrak{a})$. Здесь ν_s – колебательное квантовое число, s – номер нормального колебания, N – число атомов в молекуле. Актуальность выполненных в работе исследований состоит в применении метода определения волновых функций возбужденных колебательных состояний через построение голоморфной трансформирующей функции, при использовании которой не требуется осуществления процедуры диагонализации колебательно-вращательного гамильтониана. Отметим, что этот результат является наиболее важным в исследовании возбужденных и высоких возбужденных колебательных состояний и переходов между ними. Аналитически возмущенные волновые функции $\{\Psi_{\nu_s}(\mathfrak{a}), s = 1, 2, \dots, 3N - 6\}$ используются при выводе формулы для сил возбужденных колебательно-вращательных переходов молекул.

Целью работы является получение определяющих выражений матричных элементов колебательных переходов не только с основного, но любого возбужденного колебательного уровня, вывода формул абсолютных интенсивностей спектральных линий с учетом их зависимости от колебательных и вращательных квантовых чисел и влияния температуры на формирование интегральных интенсивностей основных полос в ИК спектре поглощения молекул.

Основные теоретические положения

В колебательной спектроскопии многоатомных молекул для вывода формул матричных элементов возбужденных колебательных переходов необходимо обосновать и применить такие свойства операторной трансформирующей функции $W_\nu(\mathfrak{a})$, построенной для колебательно-вращательного гамильтониана, как симметричность и унитарность. Для этого воспользуемся утверждением теории возмущений симметричных операторов [1], в котором доказывается следующий результат: если задан возмущенный, имеющий аналитическое представление оператор $T(\mathfrak{a}) = \sum_{n=0} \mathfrak{a}^n T^{(n)}$, причем все его члены в разложении $T = T^{(0)}, T^{(1)}, T^{(2)}, \dots$ являются симметричными операторами, то $T(\mathfrak{a})$ при вещественном параметре \mathfrak{a} будет симметричным оператором и для него справедливо соотношение $T(\mathfrak{a}) = T(\mathfrak{a})^*$, где $T(\mathfrak{a})^*$ – комплексно сопряженный оператор.

Если $T(\mathfrak{a})$ – голоморфный симметричный оператор, то его вещественные собственные значения $\lambda_k(\mathfrak{a})$ и соответствующие им проекторы $P_k(\mathfrak{a})$ также являются голоморфными, а для оператора существует ортонормированный базис $\{\varphi_k(\mathfrak{a}), k = 1, 2, \dots, m\}$, собственные векторы которого аналитически зависят от вещественного параметра \mathfrak{a} . Для возмущенного симметричного оператора $T(\mathfrak{a})$ существует аналитическая трансформирующая функция $W(\mathfrak{a})$, построенная методом, описанным в [1], которая определяется рядом с симметричными операторными членами. Поэтому операторная функция $W(\mathfrak{a})$ является симметричной по вещественному параметру.

Для применения приведенных выше результатов из аналитической теории возмущений симметричных операторов в исследованиях колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул необходимо отметить, что оператор уравнения Шредингера с вещественной потенциальной функцией является сопряженным оператором [1]. Из этого следует симметричность невозмущенного гамильтониана \mathbf{H}_{20} нормальных колебаний и возмущенных операторных членов $\mathbf{H}^{(n)}$ в аналитическом разложении гамильтониана $\mathbf{H}(\mathfrak{a})$ при вещественном параметре Борна – Оппенгеймера \mathfrak{a} . Поэтому для $\mathbf{H}(\mathfrak{a}) = \sum_{n=0} \mathfrak{a}^n \mathbf{H}^{(n)}$ существуют аналитические представления возмущенных уровней энергии $E_{\nu_s}(\mathfrak{a})$, тотального проектора $P(\mathfrak{a})$ и возмущенных ортонормирован-



ных колебательных волновых функций $\{\Psi_{\nu_s}(\mathbf{x})\}$, $s = 1, 2, \dots, 3N - 6$, а трансформирующая операторная функция имеет аналитическое представление:

$$W_{\nu}(\mathbf{x}) = P + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{x}^n W_{\nu}^{(n)}, \quad (3)$$

где $W_{\nu}^{(n)}$ – возмущенный член n -го порядка в аналитическом разложении. Определенная для колебательно-вращательного гамильтониана она является самосопряженной

$$W_{\nu}(\mathbf{x}) = (W_{\nu}(\mathbf{x}))^*. \quad (4)$$

Для доказательства свойства унитарности операторной функции $W_{\nu}(\mathbf{x})$ запишем дифференциальное уравнение:

$$W_{\nu}'(\mathbf{x}) = P'(\mathbf{x}) W_{\nu}(\mathbf{x}), \quad (5)$$

при решении которого с начальным условием $W_{\nu}(0) = P$ определяются члены в разложении (3). Так как проекторы $P(\mathbf{x})$ и $P_s(\mathbf{x})$ ($s = 1, 2, \dots, 3N - 6$) возмущенного гамильтониана $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ по определению являются симметричными операторами, а операция дифференцирования не изменяет этого свойства, операторы $P'(\mathbf{x})$ и $P_s'(\mathbf{x})$ ($s = 1, 2, \dots, 3N - 6$) также будут симметричными. Выполним для уравнения (5) операцию сопряжения с учетом ее свойств и получим дифференциальное уравнение для сопряженной трансформирующей операторной функции:

$$(W_{\nu}'(\mathbf{x}))^* = (W_{\nu}(\mathbf{x}))^* P'(\mathbf{x}). \quad (6)$$

Запишем второе дифференциальное уравнение, из решения которого находится операторная функция $Z_{\nu}(\mathbf{x})$, обратная для трансформирующей функции $W_{\nu}(\mathbf{x})$. Оно имеет следующий вид:

$$Z_{\nu}'(\mathbf{x}) = Z_{\nu}(\mathbf{x}) P'(\mathbf{x}). \quad (7)$$

Если сравнить правые и левые части уравнений (6) и (7), то на основании теоремы о единственности решения получим равенство $(W_{\nu}(\mathbf{x}))^* = Z_{\nu}(\mathbf{x})$, из которого, согласно определению функции $Z_{\nu}(\mathbf{x})$, следует свойство унитарности трансформирующей операторной функции $W_{\nu}(\mathbf{x})$ при аналитическом возмущении по вещественному параметру \mathbf{x} :

$$(W_{\nu}(\mathbf{x}))^* = (W_{\nu}(\mathbf{x}))^{-1} = Z_{\nu}(\mathbf{x}). \quad (8)$$

Заметим, что свойство унитарности операторной функции $W_{\nu}(\mathbf{x})$ обосновывает взаимно однозначно преобразование волновых функций $\{\Psi_{\nu_s}, s = 1, 2, \dots, 3N - 6\}$ невозмущенного колебательного гамильтониана \mathbf{H}_{20} в волновые функции возмущенного колебательно-вращательного гамильтониана $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ согласно соотношению

$$\Psi_{\nu_s}(\mathbf{x}) = W_{\nu}(\mathbf{x}) \Psi_{\nu_s}^{(0)}, \quad (9)$$

$$s = 1, 2, \dots, 3N - 6, \nu_s = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Подставим (3) в (9) и используем аналитическое представление для возмущенной волновой функции $\Psi_{\nu_s}(\mathbf{x})$. Приравняем члены слева и справа при одинаковых степенях параметра \mathbf{x} и получим выражения для возмущенных членов волновых функций (9) до n -го порядка:

$$\Psi_{\nu_s}^{(n)} = W_{\nu}^{(n)} \Psi_{\nu_s}^{(0)}, \quad (10)$$

$$s = 1, 2, \dots, 3N - 6, n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Если воспользоваться свойством (8), то сопряженные возмущенные волновые функции $\Psi_{\nu_s}^*(\mathbf{x})$ определяются равенствами

$$\Psi_{\nu_s}^*(\mathbf{x}) = \Psi_{\nu_s}^{(0)*} Z_{\nu}(\mathbf{x}), \quad (11)$$

$$s = 1, 2, \dots, 3N - 6, \nu_s = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Получение ортонормированного собственного базиса (9), аналитически зависящего от параметра \mathbf{x} вместе с возмущенными членами (10) и соответствующими сопряженными волновыми функциями (11) методом с использованием голоморфной трансформирующей функции $W_{\nu}(\mathbf{x})$, представляет особенность результатов, полученных в рамках применяемого метода аналитической теории возмущения симметричных операторов в исследованиях возбужденных и высоких возбужденных колебательных состояний многоатомных молекул.

Возмущенные колебательные переходы

В колебательной спектроскопии многоатомных молекул [7] сила перехода из возмущенного ν_a -го колебательного состояния на ν_b -й уровень пропорциональна квадрату матричного элемента оператора дипольного момента и определяется выражением

$$S(\nu_a, J, K \rightarrow \nu_b, J, K) = \langle \Psi_{\nu_a}^*(\mathbf{x}) | \mathbf{M} | \Psi_{\nu_b}(\mathbf{x}) \rangle^2, \quad (12)$$

где ν_a, ν_b – колебательные квантовые числа; $a, b = 1, 2, \dots, 3N - 6$ – номера нормальных колебаний; J – главное вращательное квантовое число, которое может равняться нулю или целому положительному числу; K – вращательное квантовое число в системе координат, связанной с молекулой, которому соответствует $(2J + 1)$ собственных значений; $\Psi_{\nu_a}(\mathbf{x}), \Psi_{\nu_b}(\mathbf{x})$ – волновые функции возбужденных колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул.

Операторная функция дипольного момента \mathbf{M} записывается в виде ряда по безразмерным нормальным координатам



$$\mathbf{M} = \sum_{\alpha=x,y,z} (\mu_0^\alpha + \sum_{i=1}^{3N-6} \mu_i^\alpha q_i + 0.5 \sum_{i=1, j=1}^{3N-6} \mu_j^\alpha q_i q_j + \dots), \quad (13)$$

где $\mu_i^\alpha - \alpha(x, y, z)$ -я координата равновесного дипольного момента, $\mu_i^\alpha = \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial q_i}$ – производная первого порядка от α -й координаты дипольного момента по безразмерной нормальной координате q_i , $\mu_j^\alpha = \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial q_i \partial q_j}$ – производная второго порядка по координатам q_i и q_j . Если подставить (9), (11) с учетом (8) в правую часть (12), то выражение для матричного элемента оператора дипольного момента возмущенного колебательного перехода запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\nu_a}^*(\mathbf{x}), J, K | \mathbf{M} | \Psi_{\nu_b}(\mathbf{x}), J, K \rangle = \\ & = \langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}(\mathbf{x}), J, K | (W_\nu(\mathbf{x}))^* \mathbf{M} W_\nu(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_b}^{(0)}, J, K \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Для преобразования функции дипольного момента (13) при одноквантовых колебательных переходах воспользуемся (8) и (14), тогда матричный элемент эффективного оператора дипольного момента молекулы будет определяться соотношением

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}, J, K | Z_\nu(\mathbf{x}) \mathbf{M} W_\nu(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_{a+1}}^{(0)}, J, K \rangle = \\ & = \langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}, J, K | \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_{a+1}}^{(0)}, J, K \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

В (15) преобразованный дипольный момент $\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x})$ является результатом действия голоморфных операторных функций $W_\nu(\mathbf{x})$ и $Z_\nu(\mathbf{x})$ на дипольный момент молекулы

$$\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) = (W_\nu(\mathbf{x}))^* \mathbf{M} W_\nu(\mathbf{x}) = Z_\nu(\mathbf{x}) \mathbf{M} W_\nu(\mathbf{x}). \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\nu_s}^{(0)*}, J, K | \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_{s+1}}^{(0)}, J, K \rangle = \sqrt{\frac{\nu_s + 1}{2}} \sum_{\alpha=x,y,z} \{ \mu_s^\alpha - \\ & - 2 \left[\frac{\mu_s^\alpha}{\omega_s} ((B_{[v]}^{(x)} + B_{[v]}^{(y)}) \frac{1}{2} (J(J+1) - K^2) + B_{[v]}^{(z)} (K - \sum_t l_t \xi_{t a t_b})^2) \right] - \\ & - 2 \left[\frac{\mu_0^\alpha}{\omega_s} ((\alpha_s^{(x)} + \alpha_s^{(y)}) \frac{1}{2} (J(J+1) - K^2)) + \alpha_s^{(z)} (K - \sum_t l_t \xi_{t a t_b})^2 \right] \}. \end{aligned} \quad (19)$$

В формуле (19) используются обозначения: ω_s – частота s -го нормального колебания, $B_{[v]}^{(\alpha)}$ – эффективные вращательные константы [7], зависимость которых от колебательных квантовых чисел определяется выражением

Таким образом, определение силы возбужденного колебательно-вращательного перехода по формуле (12) сводится к вычислению квадрата матричного элемента от эффективного оператора дипольного момента (16) в базисе волновых функций невозмущенного гамильтониана в приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора:

$$\begin{aligned} & S(\nu_a, J, K \rightarrow \nu_b, J, K) = \\ & = (\langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}, J, K | \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_b}^{(0)}, J, K \rangle)^2. \end{aligned} \quad (17)$$

Для получения определяющего выражения матричного элемента колебательного перехода из любого возбужденного состояния подставим в (15) выражение (13) и разложение операторной трансформирующей функции и обратной для нее, для которых учитываются возмущения первого порядка с использованием выражений, полученных в [2], с операторными членами $W_\nu^{(1)}$ и $Z_\nu^{(1)}$ следующего вида:

$$W_\nu^{(1)} = -\mathbf{S} \mathbf{H}^{(1)} P, \quad Z_\nu^{(1)} = -P \mathbf{H}^{(1)} S, \quad (18)$$

где P – тотальный проектор колебательного гамильтониана \mathbf{H}_{20} , S – его приведенная резольвента, $\mathbf{H}^{(1)}$ – член возмущения первого порядка колебательно-вращательного гамильтониана [7].

Окончательная формула матричного элемента возбужденных колебательно-вращательных переходов в основных ИК полосах многоатомных молекул имеет вид

$$B_{[v]}^{(\alpha)} = B_e^{(\alpha)} - \sum_s \alpha_s^{(\alpha)} (\nu_s + \frac{g_s}{2}), \quad \alpha = (x, y, z). \quad (20)$$

Здесь $B_{[v]}^{(\alpha)}$ – вращательные постоянные, $\alpha_s^{(\alpha)}$ – константы колебательно-вращательного взаимодействия, равные производным первого порядка



от соответствующих вращательных параметров по безразмерной нормальной координате, g_s – степень вырождения s -го нормального колебания молекулы. Заметим, что эффективные вращательные величины $B_{[v]}^{(\alpha)}$, определенные в (20), создают дополнительную зависимость сил возмущенных переходов от колебательных квантовых чисел.

В общем случае при исследовании возбужденных колебательно-вращательных переходов необходимо учитывать взаимодействия между вырожденными колебательными уровнями, в обозначении которых для случая двух составляющих

$$A_{v_s}^{v_s+1} = \frac{8\pi^2 N_0}{3hcZ^2} (\langle \Psi_{v_s}^{(0)*}, J, K | \tilde{M}(\mathbf{x}) | \Psi_{v_s+1}^{(0)}, J, K \rangle)^2 \exp(-v_s \beta \omega_s), \quad (21)$$

в которой с использованием выражений (18)–(20) установлена зависимость $A_{v_s}^{v_s+1}$ от колебательных и вращательных квантовых чисел, электрооптических параметров и коэффициентов колебательно-вращательного взаимодействия вместе со следующими величинами: N_0 – число молекул в единице объема; параметр β зависит от температуры и определяется выражением $\beta = \frac{hc}{kT}$, где k – постоянная Больцмана; $Z = (1 - \exp(-\beta \omega_s))^{-1}$ является статистической суммой по колебательным квантовым числам.

Отметим, что важным в применении построенной аналитической операторной трансформирующей функции $W_v(\mathbf{x})$ в исследовании возбужденных колебательных состояний и переходов являются ее свойства симметричности и унитарности, которые позволяют однозначно определить ортонормированные волновые функции и уровни энергии возмущенных колебательных состояний до n -го порядка теории возмущений при известном аналитическом представлении колебательно-вращательного гамильтониана и получить формулу для сил колебательных переходов и абсолютных интенсивностей спектральных линий.

Применение метода контактных преобразований (КП) в [7] для диагонализации колебательно-вращательного гамильтониана сводится к решению системы рекуррентных коммутаторных уравнений, из которых определяются S_r – функции последовательности операторов $T_r = \exp(i\lambda^r S_r)$ ($r = 1, 2, 3, \dots$). Заметим, что уже в выражении для S_1 – функции, которая находится при решении коммутаторного уравнения, содержащего операторные члены, входящие только в $\mathbf{H}^{(1)}$, после

вырожденного колебания используется индекс t с составляющими t_a и t_b . Если для возбужденного вырожденного колебания с частотой ω_t имеется кориолисово взаимодействие между его составляющими t_a и t_b , то это приводит к увеличению расщепления уровней энергии. В формуле (19) взаимодействия между вырожденными возбужденными колебательными состояниями учитывается суммой $\sum_t I_t \xi_{t_a t_b}$.

Абсолютные интенсивности спектральных линий возмущенных колебательных переходов определяются формулой

преобразований содержатся члены с колебательными и вращательными операторами, степени которых выше первого порядка теории возмущений. Поэтому коэффициентами в этих операторных выражениях являются параметры механической и электрооптической ангармоничности [7], а определяющие выражения для интенсивностей основных ИК полос отсутствуют. Исследование интенсивностей колебательно-вращательных переходов в основных ИК полосах поглощения многоатомных молекул в [8], выполненное по схеме метода КП, состоит только в определении Θ – коэффициентов для отдельных колебательно-вращательных операторов. Формулы матричных элементов возмущенных колебательных переходов и соответствующих интенсивностей спектральных линий в [8] не приводятся.

Заключение

Основными результатами настоящей работы являются применение метода операторной теории возмущений построения трансформирующей голоморфной операторной функции для колебательно-вращательного гамильтониана и использование ее для исследования возбужденных колебательных состояний и одноквантовых переходов между ними, обоснование ее свойств симметричности (4) и унитарности (8), определение с помощью трансформирующей операторной функции ортонормированных волновых функций возбужденных колебательных состояний (9) и соответствующих сопряженных волновых функций (11), вывода формул матричного элемента оператора дипольного момента (19) и абсолютных интенсивностей спектральных линий колебательно-вращательных переходов (21) для основных полос ИК спектров поглощения многоатомных молекул.



Список литературы

1. *Kato T.* Теория возмущений линейных операторов. М.: Мир, 1972. 740 с.
2. *Гавва С. П.* Аналитические возмущения волновых функций и уровней энергии колебательных состояний молекул // *Опт. и спектр.* 2009. Т. 106, № 4. С. 533–536.
3. *Wilson Jr. E. B., Hovard J. B.* The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1936. Vol. 4. P. 260–268.
4. *Watson J. K. G.* Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian // *Mol. Phys.* 1968. Vol. 15. P. 479 – 490.
5. *Aliiev M. R., Watson J. K. G.* Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules // *J. Mol. Spectros.* 1976. Vol. 61. P. 29–52.
6. *Niroomond A. A., Parker P. M.* Sequential contact transformation formulation of asymmetric-rotator vibration-rotation Hamiltonian // *J. Mol. Spectros.* 1981. Vol. 85. P. 40–54.
7. *Amat C., Nielsen H. H., Tarrago G.* Rotation-vibration of polyatomic molecules. N. Y.: M. Dekker Inc., 1971. 520 p.
8. *Алиев М. Р., Михайлов В. М.* Интенсивности колебательно-вращательных переходов в основных ИК полосах поглощения многоатомных молекул // *Опт. и спектр.* 1981. Т. 51. С. 633–638.

УДК 539.193/194;535/33/34

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДИМЕРОВ 5X-ЗАМЕЩЕННЫХ УРАЦИЛА

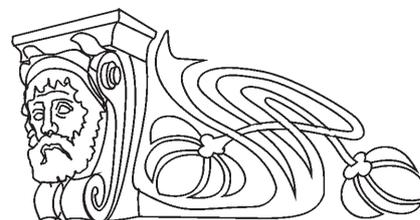
П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, В. И. Березин¹

Саратовский государственный технический университет

E-mail: pashaelkin@yandex.ru

¹Саратовский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru



На основании квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала ряда замещенных 5X урацила (X = CH₃, NH₂, F, Cl) построена теория характеристических колебаний для мономеров и димеров данного класса биомолекул. Выявлены признаки спектральной идентификации для димеров с сильной водородной связью.

Ключевые слова: колебательные спектры, димеры 5X-замещенных урацила, параметры адиабатического потенциала.

System's Analysis of Vibrational Spectra in Dimers of 5X-Substituted Uracile

P. M. Elkin, V. F. Pulin, V. I. Berezin

On based of method DFT/b3LYP for parameters of adiabatic potential for the substituted 5X-uraciles (X = CH₃, NH₂, F, Cl) the theory of characteristic vibration for monomers and dimers for the regarded class biomolecules are constructed. The indications of spectral identification for dimers with strong hydrogen bonds are revealed.

Key words: vibrational spectra, dimers of 5X-substituted uraciles, parameters of adiabatic potential.

Введение

Теоретическая интерпретация колебательных спектров замещенных урацила как одного из оснований ДНК являлась предметом исследования многих публикаций. Достаточно сослаться на те из них [1–9], в которых список литературы дает представление об интересе к построению структурно-динамических моделей данного класса биомолекул.

Обоснованием достоверности результатов, представленных в работах [1–9], служило хорошее совпадение с экспериментальными данными по положению интенсивных полос в ИК и КР спектрах для конкретного исследуемого молекулярного объекта. Системный анализ молекулярных параметров, характеризующих общие закономерности в колебательных спектрах замещенных урацила, в цитируемых работах не просматривается. Отметим, что в реальных условиях урациловые основания ДНК находятся в конденсированных состояниях, образуя димеры с сильными водородными связями.

Цель данной работы состоит в анализе характера проявления параметров адиабатического потенциала 5X-замещенных урацила (X = F, Cl, CH₃, NH₂) в ИК и КР спектрах, выявления признаков спектральной идентификации димеров соединений.

Исследования осуществлены в рамках ангармонической модели теории молекулярных колебаний. Оценка положения полос осуществлялась в рамках известного соотношения:

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2). \quad (1)$$

Для ангармонических констант χ_{sr} использовались выражения из публикаций [10–12]:



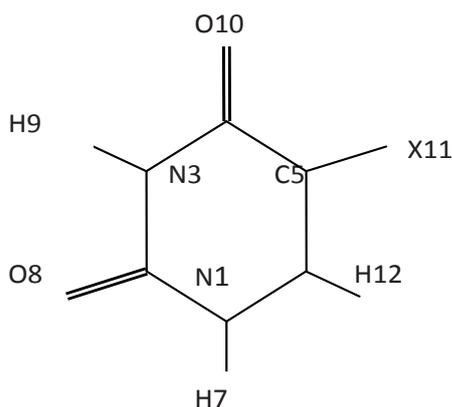
$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1-\delta_{sr}), \quad (2)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{st})(1-\delta_{rt}) + L(a;sr)^2/(\Omega(s;r;0) + \Omega(s;-r;0))/2. \quad (3)$$

В формулах (1)–(3) $P_\alpha = L(\alpha;sr)Q^sP_r$; $L(\alpha;sr)$ – постоянные Кориолиса; v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные; n_s – набор квантовых чисел колебательного состояния; $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$ – резонансные функции.

Модельные расчеты колебательных спектров и их обсуждение

Оптимизация исходной геометрии 5X-замещенных урацила (рисунок) осуществлена в предположении плоской исходной структуры (симметрия Cs) мономеров соединений.



Молекулярная диаграмма 5X-замещенных урацилов

Приведенные в табл. 1 данные позволяют судить о влиянии заместителя на геометрию урацилового кольца. Значения длин валентных связей CX согласуются с экспериментом из монографии [13]. Для остальных валентных связей и валентных углов отклонение от соответствующих параметров в молекуле урацила [9] является величиной $\sim 0.1 \text{ \AA}$ и 2° соответственно.

Образование димеров приводит к изменению длин валентных связей C=O и NH, участвующих в образовании водородных связей на величину $\sim 0.2 \text{ \AA}$. Изменения остальных геометрических параметров по сравнению с мономерами укладываются в указанные выше интервалы отклонений для длин валентных связей и валентных углов урацилового остова.

Длины водородных связей для димеров H7---O8, H9---O10, H9---O8 оценены значениями 1.8, 1.85, 1.89 \AA соответственно. Эти димеры принадлежат группе симметрии C_{2h} . Для них имеет место альтернативное правило отбора для интенсивностей в спектрах ИК и КР. Для смешанных димеров (симметрия Cs) значения оценки длин водородных связей приведены в работах [7–9].

Интерпретация фундаментальных колебаний мономеров и симметричных димеров 5X-замещенных урацилов, основанная на результатах квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала в рамках метода DFT/b3LYP/6-311G**

Таблица 1

Оптимизированные значения геометрических параметров 5X-урацилов

Связи, \AA	X=H	CH ₃	NH ₂	F	Cl	Углы, $^\circ$	H	CH ₃	NH ₂	F	Cl
R(1,2)	1.39	1.39	1.36	1.39	1.39	A(2,1,6)	123.7	123.9	124.0	123.9	123.9
R(1,6)	1.37	1.38	1.39	1.38	1.37	A(2,1,7)	115	115.1	115.7	115.3	115.3
R(1,7)	1.01	1.01	1.03	1.01	1.01	A(1,2,3)	112.7	112.4	113.4	112.6	112.5
R(2,3)	1.38	1.39	1.38	1.39	1.39	A(1,2,8)	122.8	123.3	123.3	123.2	123.1
R(2,8)	1.21	1.21	1.23	1.21	1.21	A(2,3,4)	128.4	128.3	127.2	128.9	129.1
R(3,4)	1.41	1.41	1.40	1.41	1.41	A(2,3,9)	115.5	115.6	116.0	115.3	115.4
R(3,9)	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	A(3,4,5)	113.3	114.5	115.4	112	112.4
R(4,5)	1.46	1.47	1.47	1.46	1.47	A(3,4,10)	120.5	120.5	122.0	122.1	121.1
R(4,10)	1.21	1.22	1.22	1.21	1.21	A(4,5,6)	120	118.2	118.3	121.6	120.5
R(5,6)	1.35	1.35	1.35	1.34	1.35	A(4,5,11)	118	117.8	115.4	117.1	118.0
R(5,11)	1.08	1.50	1.39	1.34	1.74	A(1,6,5)	122	122.8	121.6	120.8	121.6
R(6,12)	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	A(1,6,12)	115.3	115.0	115.4	117.2	116.2



[14], представлена в табл. 2, 3. Из рассмотрения исключены полосы низкой интенсивности как не представляющие интерес для задачи спектральной идентификации соединений. Отметим, что использование базисов 6-311+G** и 6-311++G**,

учитывающих диффузионные свойства атомных орбиталей [14], принципиального значения для задачи теоретической интерпретации колебательных спектров соединений урацилового ряда, как показано в публикациях [7–9], не имеет.

Таблица 2

Интерпретация фундаментальных колебаний мономера и димеров 5X-урацилов

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [1]	Мономер			7---8			$\nu_{\text{анг}}$	8---9		9---10	
		$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР
5-фторурацил												
Q, β	1686	1682	35	33	1658	68	61	1664	119	66	85	74
β_{NH}	1472	1459	37	7.5	1507	11	91	1459	82	13	72	21
Q, β , γ	1400	1385	49	2.7	1418	157	4.9	1429	8.8	41	28	60
β_{NH}	1367	1367	27	1.7	1366	5.6	7.9	1386	186	5.8	119	5.7
β ,Q	1333	1319	18	26	1319	15	92	1310	16	44	60	69
Q _{CF} ,Q, γ	1247	1230	263	4.5	1235	509	9.9	1229	502	4.9	522	10
Q, β , β_{NH}	1184	1159	78	2.9	1179	92	3.4	1162	159	3.8	38	17
Q, γ , $\beta_{\text{C=O}}$	1147	1122	19	2.8	1126	110	10	1127	19	3.4	58	3.5
Q, γ	959	950	16	1.9	966	47	9.0	954	21	3.2	71	16
γ	806	802	33	4.7	797	226	6.5	800	176	9.0	68	9.9
Q, γ	–	722	11	13	731	21	35	733	59	42	35	39
$\beta_{\text{C=O}}$	–	625	2.3	6.0	624	2.4	22	622	12	12	16	10
γ	532	529	6.9	4.9	538	33	21	525	41	8.4	57	8.0
γ	451	449	7.3	3.3	456	92	5.6	453	14	7.3	30	7.0
$\beta_{\text{C=O}}$	–	389	18	1.5	395	41	3.3	394	76	2.2	76	2.7
ρ	877	885	31	3.0	882	35	6.9	861	18	3.0	21	3.9
$\rho_{\text{C=O}}$, χ	754	763	86	2.0	756	92	2.9	742	28	0.7	34	0.6
χ , ρ_{CC}	–	379	11	2.0	388	12	2.9	383	9.5	3.9	17	4.7
5-хлорурацил												
Q, β_{NH} , β	1631	1635	68	52	1619	149	92	1622	112	91	158	85
β_{NH}	1460	1448	58	14	1507	42	144	1456	113	28	86	34
β_{NH}	1392	1372	11	3.0	1395	243	4.2	1437	1.5	52	69	47
Q, $\beta_{\text{C=O}}$	1387	1365	110	1.7	1367	4.8	10	1371	363	2.0	198	3.8
β ,Q	1332	1319	144	29	1314	15	85	1308	4.3	35	44	59
β_{NH} , β ,	1186	1163	117	1.4	1200	220	6.3	1174	180	3.9	140	7.3
Q, γ	1166	1124	7.9	2.9	1135	1.5	5.5	1142	66	3.1	84	5.3
Q _{CCl} , γ	1073	1057	75	0.7	1045	124	2.8	1051	99	0.2	128	1.3
β ,Q, β	964	954	17	3.2	966	62	10	958	21	4.4	69	18
γ	762	756	7.2	19	766	88	40	765	36	47	6.7	46
γ	652	649	46	2.9	652	195	5.0	641	243	10	109	7.6
$\beta_{\text{C=O}}$, β_{CCl}	600	602	0.3	6.3	604	3.6	26	599	0.4	11	6.6	10
γ	532	531	8.5	4.7	538	59	24	532	28	7.4	63	6.3
$\beta_{\text{C=O}}$	396	402	16	4.7	416	89	8.4	410	58	9.7	96	6.4
$\beta_{\text{C=O}}$	344	359	5.7	2.6	359	6.5	5.4	363	24	5.9	9.1	5.7
ρ	895	896	15	1.3	907	8.8	3.6	890	80	3.3	0.6	2.4
$\rho_{\text{C=O}}$, χ	758	763	86	0.4	765	119	1.3	746	33	2.5	41	2.0
χ , ρ_{Cl}	384	384	23	0.7	398	19	1.9	387	29	3.2	35	4.1



Окончание табл. 2.

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [2]	Мономер			7---8			$\nu_{\text{анг}}$	8---9		9---10	
		$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР
Тимин (5-метилурацил)												
Q, β	1667	1663	46	35	1644	152	83	1646	58	72	11	50
Q, β_{NH}	1458	1457	88	54	1512	44	127	1459	165	54	157	39
Q, β_{NH},γ	1387	1381	97	3.3	1412	264	6.1	1432	5.5	37	68	49
β_{NH}	1366	1369	20	1.5	1363	8.0	9.0	1384	351	3.0	186	28
β, Q	1357	1345	13	24	1339	6.6	86	1332	2.8	39	50	58
Q _{CC} , Q, γ	1234	1192	29	2.2	1203	249	2.1	1193	6.3	2.9	124	7.4
Q, β, β_{NH}	1170	1168	117	0.5	1198	2.4	4.3	1175	253	0.3	105	5.7
Q, γ	1140	1118	6.0	2.5	1117	31	9.7	1135	1.8	3.2	28	4.3
Q, γ	945	936	11	4.3	954	53	25	949	7.7	8.3	44	21
γ	808	787	4.5	5.3	790	94	8.9	790	49	14	8.1	12
Q, γ	717	720	4.7	13	723	6.2	30	724	45	43	26	37
$\beta_{\text{C=O}}$	621	603	1.2	5.3	602	0.4	22	599	7.2	9.0	13	8.3
γ	541	539	7.6	4.1	547	32	20	538	46	7.0	60	6.8
γ	–	460	18	4.5	460	133	8.1	458	43	10	41	9.4
$\beta_{\text{C=O}}$	391	389	19	1.2	399	40	2.7	400	91	1.9	92	1.7
ρ	885	897	16	2.0	900	9.5	4.3	885	1.6	4.1	14	1.3
$\rho_{\text{C=O}}, \chi$	764	766	67	2.1	769	97	2.8	750	26	4.1	34	3.2
$\chi, \rho_{\text{NH}}, \rho_{\text{CC}}$	391	398	19	1.7	406	12	2.2	395	23	3.6	30	4.5
5-аминоурацил												
Q, β	1670	1653	61	76	1650	153	195	1655	280	177	123	96
β_{NH}	1450	1459	47	15	1507	1.4	150	1463	115	34	109	26
Q, β, γ	1420	1392	42	9.3	1436	153	12	1432	13	63	31	74
β_{NH}	1365	1371	24	1.6	1374	23	51	1396	176	19	97	17
β, Q	–	1353	15	22	1360	4.2	45	1362	8.4	36	87	58
Q _{CN} , Q, γ	1240	1245	168	7.4	1252	297	24	1252	299	12	308	13
Q, $\gamma, \beta_{\text{C=O}}$	–	1176	4.6	18	1195	147	18	1196	38	20	0.6	49
Q, β, β_{NH}	–	1164	69	1.9	1183	50	46	1166	86	13	117	11
Q, γ	–	948	8.0	2.5	966	31	11	967	7.9	4.1	52	16
γ	–	807	11	2.3	834	85	11	817	87	7.9	64	10
Q, γ	–	725	4.7	17	734	2.1	41	734	22	58	26	48
$\beta_{\text{C=O}}$	–	609	27	8.0	615	174	32	611	135	13	43	12
γ	555	532	8.9	4.2	546	43	20	539	190	0.5	67	7.3
γ	485	458	9.7	3.9	467	93	6.2	465	27	8.5	21	8.7
$\beta_{\text{C=O}}$	380	386	17	1.2	404	43	3.0	406	90	1.9	94	1.9
β_{CN}	310	307	7.1	0.5	306	9.6	1.1	315	14	1.0	26	2.0
ρ	840	819	48	5.4	813	79	3.4	804	63	8.3	21	3.5
$\rho_{\text{C=O}}, \chi$	765	764	21	1.7	764	58	3.4	759	3.8	3.2	3.0	2.6
$\rho_{\text{C=O}}, \chi$	740	741	42	0.2	731	14	0.7	729	32	0.1	22	0.1
ρ_{N3H}	–	670	139	2.0	–	–	–	387	19	1.6	25	2.8
ρ_{N1H}	–	526	68	1.1	–	–	–	343	27	3.5	17	2.9
ρ_{CN}	380	380	15	0.8	386	26	1.6	1655	280	177	123	96
χ, ρ_{CC}	–	340	12	1.8	360	8.6	2.6	1459	115	34	109	26

Примечание. Усредненные значения частот колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах КР в км/моль , в спектрах КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$



Таблица 3

Интерпретация валентных и крутильных колебаний связей NH в 5X-урацилах

Форма колебаний	v _{эксп} [1, 2]	Мономер			7---8			8---9			9---10		
		v _{анг}	ИК	КР	v _{анг}	ИК	КР	v _{анг}	ИК	КР	v _{анг}	ИК	КР
5-Фторурацил													
q _{NH}	3476	3479	108	93	3422	136	139	3464	214	167	3464	224	245
q _{NH}	3424	3432	70	72	3113	3241	–	3182	1921	–	3161	2191	–
q _{NH}	–	–	–	–	3065	–	869	3152	–	553	3127	–	596
p _{NH}	–	–	–	–	851	207	–	889	223	–	901	203	–
p _{NH}	660	658	61	2.3	667	78	5.1	–	–	–	–	–	–
p _{NH}	536	536	61	1.0	–	–	–	543	150	1.5	549	150	1.6
5-Хлорурацил													
q _{NH}	3417	3458	114	109	3421	140	158	3466	224	190	3458	232	267
q _{NH}	–	3438	72	81	3109	3679	–	3189	2096	–	3155	2326	–
q _{NH}	3108	–	–	–	3064	–	1149	3161	–	733	3122	–	687
p _{NH}	–	–	–	–	855	199	–	890	138	–	902	199	–
p _{NH}	656	658	62	1.1	668	73	5.3	–	–	–	–	–	–
p _{NH}	545	538	59	0.1	–	–	–	559	154	1.3	568	152	1.4
5-Метилурацил (Тимин)													
q _{NH}	3485	3478	96	107	3425	117	162	3463	188	190	3462	195	269
q _{NH}	–	3426	61	87	3124	3365	–	3188	1987	–	3153	2298	–
q _{NH}	3130	–	–	–	3080	–	1005	3160	–	665	3119	–	679
p _{NH}	–	–	–	–	858	195	–	892	207	–	909	175	–
p _{NH}	662	668	71	2.2	672	82	4.9	–	–	–	–	–	–
p _{NH}	551	556	58	1.1	–	–	–	558	155	1.6	564	153	1.7
5-Аминоурацил													
q _{NH}	–	3470	97	105	3428	121	149	3469	208	191	3468	196	268
q _{NH}	–	3427	64	80	3116	3344	–	3156	2275	–	3166	2212	–
q _{NH}	–	–	–	–	3068	–	967	3125	0.2	708	3133	0.1	648
p _{NH}	–	–	–	–	853	179	–	899	195	–	905	190	–
p _{NH}	–	670	139	2.0	810	5.2	1.8	871	0.6	0.3	876	–	0.1
p _{NH}	–	526	68	1.1	671	174	4.8	533	10	8.1	535	143	2.3

Весь набор фундаментальных колебаний можно разделить на две группы. Первая касается колебаний урацилового остова (см. табл. 2), вторая связана с характером поведения полос, интерпретированных как валентные и неплоские деформационные колебания связей NH (см. табл. 3). При образовании димеров смещение полос указанных колебаний достигает величины ~ 300 см⁻¹.

Согласно данным, приведенным в табл. 3, валентные и неплоские деформационные колебания связей NH следует считать характеристическими по частоте, форме колебаний и интенсивности для каждого типа димера. Различия в положении полос, которое может достигать величины ~ 100 см⁻¹, следует использовать для спектральной

идентификации конкретного типа димера. Использование для этих же целей результатов модельных расчетов интенсивностей полос представляется нам затруднительным.

Отметим, что расхождение в положении полос валентных и деформационных колебаний связей NH для димеров 7---8 5X-урацила и соответствующего димера урацила является величиной ~10 см⁻¹. Для димеров типа 8---9 и 9---10 расхождение составляет величину ~ 20 см⁻¹. Характер поведения интенсивностей полос сохраняется. Этот факт дает основание утверждать, что влияние заместителя в 5X-урацилах на силовое поле азациклического кольца носит локальный характер.



Сделанный вывод подтверждают результаты модельных расчетов фундаментальных колебаний урацилового остова, приведенные в табл. 2. Кроме полос, интерпретированных как валентные колебания связей CX , смещение остальных полос оценивается величиной $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Исключение составляют полосы в диапазоне $800\text{--}750 \text{ см}^{-1}$, интерпретированные как колебания валентных углов шестичленного цикла (γ), примыкающие к заместителю. Здесь сказывается кинематический эффект, когда увеличение массы заместителя приводит к уменьшению значения частоты указанного колебания.

Предлагаемая в табл. 2 интерпретация колебаний позволяет сделать вывод о характеристичности полос в димерах 5X-урацилов по частоте и форме колебаний, а для ряда полос имеет место характеристичность и по интенсивности (в рамках качественной оценки этих параметров).

Смещение полос ($\sim 30\text{--}50 \text{ см}^{-1}$) при димеризации соединений касается диапазона выше 1300 см^{-1} , однако использовать этот факт для задачи спектральной идентификации затруднительно. В этих целях следует ориентироваться на значения интенсивностей полос в указанном диапазоне, отличие которых для димеров различного типа может достигать порядка величины. Отметим и тот факт, что положение соответствующих полос в димерах типа 8---9 и 9---10, согласно модельным расчетам, различаются на величину $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, поэтому в табл. 2 для этих димеров приведены усредненные значения частот. Для спектральной идентификации указанных димеров можно использовать лишь значения интенсивностей полос в диапазоне выше 1000 см^{-1} .

Согласно модельным расчетам димеризация приводит к смещению полос, интерпретированных как валентные колебания связей $C=O$ ($\sim 1770 \text{ см}^{-1}$) в длинноволновый диапазон на величину $\sim 30\text{--}70 \text{ см}^{-1}$. Полосы очень интенсивны в ИК спектрах. В КР спектрах их интенсивность может различаться в разы. Если учесть контур указанных полос в реальном эксперименте, то использование их в качестве признаков спектральной идентификации димеров вызывает затруднение.

Заключение

Сопоставление экспериментальных данных по колебательным спектрам рассмотренных 5X-замещенных урацилов с результатами теоретического анализа фундаментальных колебаний

дает основание утверждать следующее. Для данного класса замещенных урацила имеет место характеристичность колебаний по частоте и форме колебаний. Исключение составляет диапазон $750\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, а также полосы, интерпретированные как валентные и деформационные колебания связей заместителя. Влиянием заместителя на параметры полос, интерпретированных как валентные и деформационные колебания связей NH , можно пренебречь. В качестве признаков спектральной идентификации типа димера следует использовать интенсивности полос. Метод функционала плотности позволяет получать достоверные оценки параметров адиабатического потенциала урацила и его замещенных.

Список литературы

1. *Dobrowolski J. Cz., Rode J. E., Kobos R., Jamroz M., Bajdor K., Mazurik A. R.* Ar-matrix IR spectra of 5-halogenuracil interpreted by DFT calculation // *J. Phys. Chem. A* 2005. Vol. 109. P. 2167–2182.
2. *Zhi-Guo Shang, Dor N. T., Wong Y. T., Tan Y. C., Ying B., Mo Y. J.* A study of DFT and surface enhanced Raman scattering in silver colloids for thymine // *J. Mol. Structure*. 2007. Vol. 826. P. 64–67.
3. *Rastogi V. K., Palafox N. A., Guerrero-Martinez A., Tardajos G., Valts J. K., Kostova I., Shlukcer S., Kiefer W.* FT-IR and Raman spectra, ab initio and density functional computations of the vibrational spectra, molecular geometry, atomic charges and some molecular properties of biomolecule 5-iodouracil // *J. Mol. Structure*. 2010. Vol. 940. P. 29–44.
4. *Prasad O., Sinha L., Kumar N.* Theretical Raman and IR spectra of tegafur and comparison of molecular electrostatic potential surface, polarizability and hyper polarizability of tegafur with 5-fluoro-uracil by density functional theory // *J. At. Mol. Sci.* 2010. Vol. 1, № 3. P. 201–214.
5. *Singh J. S.* Rtir and Raman spectra and fundamental frequencies of 5-halosubstituted uracils // *Spectrochim. Acta*. 2012. Vol. 87A, № 2. P. 106–111.
6. *Sing J. S.* Laser Raman and infra-red spectra of biomolecules : 5-aminouracil // *Pram. J. of Physics*. 2008. Vol. 70, № 3. P. 479–486.
7. *Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н.* Проявление межмолекулярного взаимодействия в димерах урацила // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2008. Т. 8, вып. 2. С. 25–29.
8. *Эрман Е. А., Элькин М. Д., Равчеева Н. А., Лихтер А. М., Джалмухамбетова Е. А., Алыкова О. М.* Структурно-динамические модели и колебательные спектры димеров хлорурацила // *Естественные науки*. 2012. № 2(39). С. 220–226.
9. *Элькин П. М., Эрман М. А., Карташов В. М.* Математическое моделирование структуры и динамики димеров урацила и азаурацилов // *Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та*. 2012. № 10(97). С. 55–62.



10. Эрман Е. А., Элькин П. М., Смирнов А. П. Математические модели и компьютерные технологии в молекулярном моделировании // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2010. № 3(18). С. 126–130.
11. Элькин М. Д., Пулин В. Ф., Осин А. Б. Математические модели в молекулярном моделировании // Изв. Саратов. гос. техн. ун-та. 2010. № 4(49). С. 36–39.
12. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 20–25.
13. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов : Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2002. 436 с.
14. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.



МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНОГО СЕМИНАРА

МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО УЧЕНЫХ САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

International Collaboration of Scientists at Saratov State University in the Nanotechnology

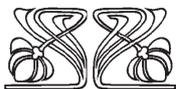
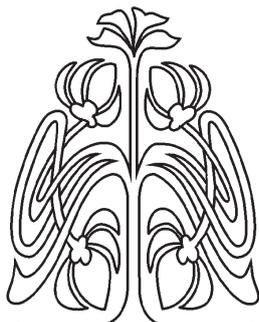
Данное предисловие открывает серию статей по материалам докладов, которые были сделаны сотрудниками Саратовского государственного университета (СГУ) во время их участия в работе IV международного научного семинара «Наночастицы, нанопокрyтия и микроконтейнеры: технология, свойства, применение», организованного в Германии на базе Макс Планк института коллоидов и границ раздела фаз (Гольм/Потсдам, Германия) при совместном участии сотрудников СГУ (Россия), Потсдамского университета (Германия), Анкарского университета (Турция) и Университета королевы Марии (Лондон, Великобритания), который проходил с 6 по 8 мая 2013 г. С программой семинара можно ознакомиться на постоянно действующем сайте (nanoworkshop.sgu.ru). В этом номере журнала опубликована часть статей (11) по самым актуальным направлениям развития современных нанотехнологий, причем несколько работ являются обзорными, в них обобщены современные подходы к получению новых материалов и функциональных устройств и их применению.

Обращаясь к истории данных семинаров, необходимо отметить, что первый семинар был организован в Лондоне в 2007 г. сотрудниками СГУ и Университета королевы Марии. По проекту Британского совета «Bridge», в рамках которого и проходил первый семинар в Лондоне, в СГУ был создан объединенный исследовательский центр технологий и измерения наноструктур, что, собственно, и послужило началом создания интернационального научного коллектива. Причем следует отметить, что он формировался из исследователей не только разных стран (Россия, Великобритания, Германия), но и многих университетов и исследовательских организаций РФ (СГУ, МГУ, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Институт биоорганической химии РАН). Второй семинар состоялся в 2009 г. в СГУ (13 докладов), третий семинар – в 2011 г. на базе Анкарского университета (21 доклад). С каждым годом не только росло число участников семинара, но и расширялась его география: в 2013 г. было сделано 46 докладов и участие в работе школы-семинара приняли уже свыше 50 ученых из России, Германии, США, Великобритании, Турции, Бельгии, Италии и Китая. Наряду с устными докладами молодых ученых пленарные доклады на семинаре делали ученые с мировым именем, некоторые из них являются признанными лидерами в своих научных направлениях – например, такие как Хельмут Мёвальд (Германия), Глеб Сухоруков (Великобритания), Мунир Нуевех (США). Международная кооперация саратовских ученых будет только расширяться – к работе следующего семинара, который запланирован на 2014 год, подключатся бельгийские университеты, входящие в круг партнеров СГУ.

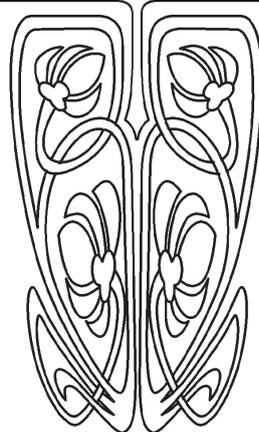
Исследовательский интерес участников семинара был сосредоточен в области создания и исследования структурных и физических характеристик микро- и наноструктур, композиционных материалов, а также методов изучения физических явлений в таких структурах при изменении их размеров, условий изготовления и влияния внешних воздействий. Ученые работали в шести секциях, посвященных вопросам синтеза и приложения люминесцентных наночастиц, управляемых и активных границ раздела фаз, биомедицинских систем адресной доставки лекарств, тераностики и инженерии тканей, вопросам исследования монослоев на границе раздела газовой и жидкой фаз и пленок Ленгмюра–Блоджетт, а также наноструктурированных неорганических композитов и полимерных покрытий.

Д. А. Горин,
доктор химических наук, доцент
С. Б. Вениг,

доктор физико-математических наук, профессор



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





УДК 621.793; 621.039.624

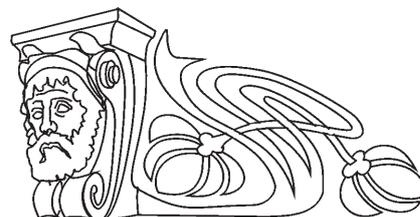
ФОРМИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОТОКАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

А. А. Сердобинцев^{1,2}, С. Б. Вениг¹, В. А. Александров^{1,2},
Д. М. Митин¹, А. Г. Веселов², О. А. Кирясова², В. И. Елманов²

¹ Саратовский государственный университет

² Саратовский филиал ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН

E-mail: SerdobintsevAA@info.sgu.ru



В работе приводятся результаты экспериментальных исследований, направленных на получение материалов с модифицированными свойствами. Разработанная методика синтеза в потоках низкотемпературной плазмы позволяет эффективно управлять параметрами плёночных материалов. На примере ZnO и Si показана возможность управления оптическими, морфологическими и электрофизическими свойствами плёночных материалов.

Ключевые слова: модифицированные материалы, низкотемпературная плазма, магнетронное распыление.

Formation of Modified Materials in Flows of Low-temperature Plasma

A. A. Serdobintsev, S. B. Venig, V. A. Alexandrov,
D. M. Mitin, A. G. Veselov, O. A. Kiryasova, V. I. Elmanov

In this paper the results of experimental studies are presented. The experiments were aimed to synthesis of materials with modified properties. A special technique of synthesis in low-temperature plasma flows allows controlling film material parameters. The possibility to control optical, morphological and electrophysical properties is shown by the examples of ZnO and Si films.

Key words: modified materials, low-temperature plasma, magnetron sputtering.

Поиск путей модификации свойств известных материалов является актуальной задачей современного физического материаловедения. В то же время одной из важнейших проблем в

последние годы стало создание так называемых «умных материалов», изменяющих свои свойства в зависимости от воздействия внешних факторов. Модификация традиционных материалов с целью надления их «умными» свойствами представляется одним из возможных подходов к решению данной задачи.

Усилия коллектива авторов работы в последние годы сконцентрированы на исследованиях в этой области. За основу был взят широко использующийся в научных исследованиях и промышленности метод магнетронного распыления на постоянном токе. Оптимизация конструкции магнетронной распылительной системы (МРС) позволила добиться формирования интенсивного потока компонент низкотемпературной плазмы, направленного в область роста синтезируемой плёнки [1]. Управлять энергетикой частиц потока оказалось возможным путём варьирования давления рабочего газа в процессе напыления, что было продемонстрировано с помощью специально разработанной оригинальной методики.

Измерение воздействия потока осаждения на синтезируемую плёнку производилось с помощью специального измерительного узла, сконструированного на основе микроподвеса (рис. 1, поз. 4) и спиральных механических пружин (рис. 1, поз. 3).

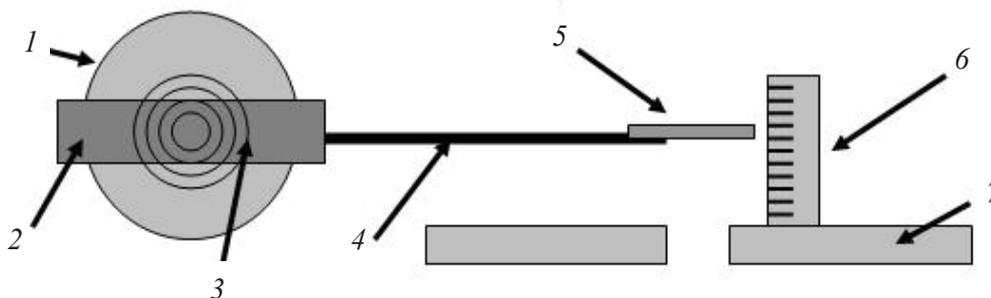


Рис. 1. Схема узла для измерения давления потока осаждения в МРС: 1 – основание подвесной системы; 2 – рамка с закреплённой на ней стрелкой 4 с флажком 5. Пружины 3 уравнивают давление измеряемого потока. Закреплённая на аноде 7 шкала 6 служит для количественной регистрации отклонения стрелки



Использование подвесной системы со спиральными пружинами позволило получить наибольший рабочий диапазон и наилучшую чувствительность датчика давления потока осаждения. Конструкция датчика показана на рис. 1. С помощью вышеописанного датчика были произведены измерения давления потока осаждения в МРС и получена его зависимость от давления рабочего газа (рис. 2).

Из графика, приведённого на рис.2, видно, что при меньших давлениях рабочего газа давление потока осаждения больше. Данный эффект объясняется уменьшением вероятности столкновения частиц направленного потока осаждения с диффузно движущимися атомами рабочего газа, а также увеличением напряжения стабилизации тлеющего разряда.

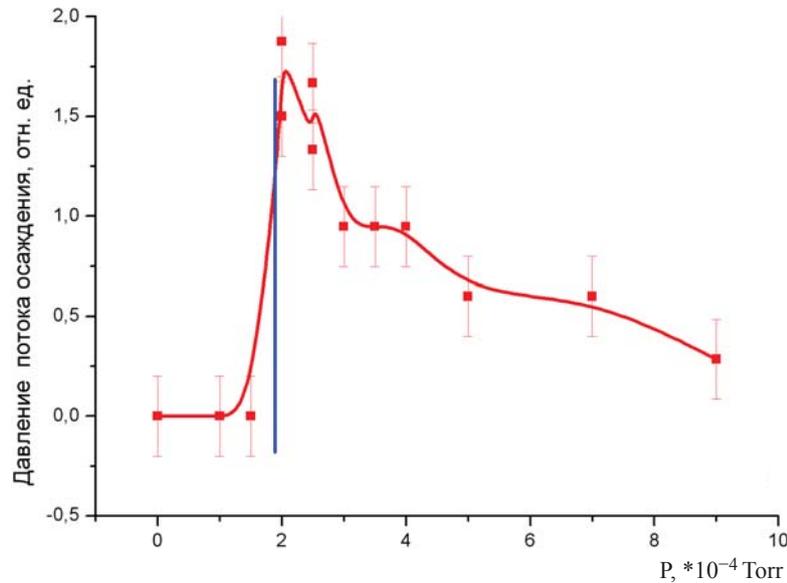


Рис. 2. Зависимость давления потока осаждения от давления рабочего газа. Вертикальной чертой показана граница зажигания тлеющего разряда. При более низких значениях давления рабочего газа наблюдается горение темного разряда, сравнительно низкий ток которого обуславливает чрезвычайно низкие значения давления потока осаждения

Возможности разработанной МРС были продемонстрированы на примере плёнок ZnO. В частности, была установлена зависимость меж-

плоскостного расстояния [2], оптической ширины запрещённой зоны и показателя преломления [3] от давления рабочего газа (рис. 3).

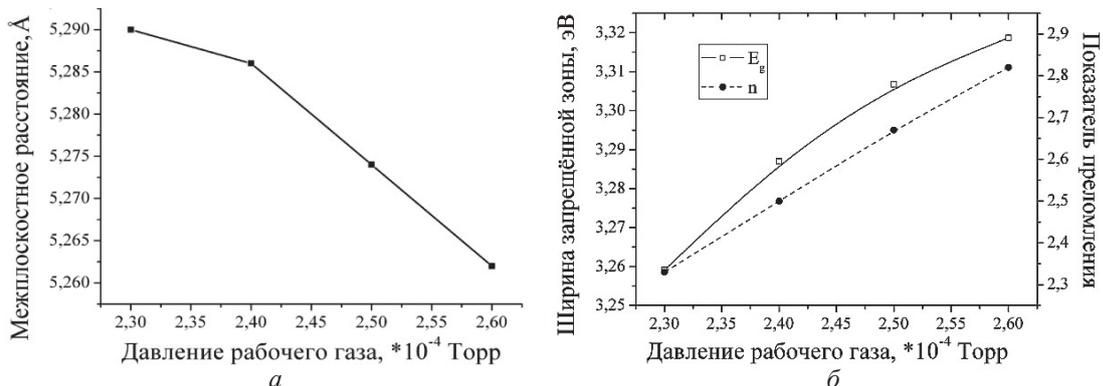


Рис. 3. Зависимость межплоскостного расстояния (а), оптической запрещённой зоны и показателя преломления (б) плёнок ZnO от давления рабочего газа

Может сложиться впечатление, что приведённые результаты являются неким частным случаем для конкретного материала, а именно оксида

цинка. Однако модификация свойств в потоках низкотемпературной плазмы должна наблюдаться и для других материалов. Для подтверждения дан-



ного предположения были начаты исследования по модификации свойств плёнок кремния, полученных в аналогичной МРС.

Напыление производилось на постоянном токе, в качестве мишени использовалась пластина монокристаллического кремния. Варьируемым параметром синтеза было давление рабочего газа (аргона) в камере. Остальные параметры оставались фиксированными для всех плёнок.

При анализе АСМ-исследований было обнаружено, что среднеквадратичная шероховатость пленок изменяется пропорционально давлению (рис. 4). Увеличение шероховатости с ростом давления может быть объяснено снижением плотности плёнок. Чем большей плотностью обладает полупроводник, тем меньше дефектов (пустот и полостей) в его структуре, а наличие дефектов прямо влияет на протекание тока в пленке [4]. В связи с этим можно предположить, что более плотные пленки будут обладать меньшим сопротивлением, что подтверждается данными, приведенными ниже.

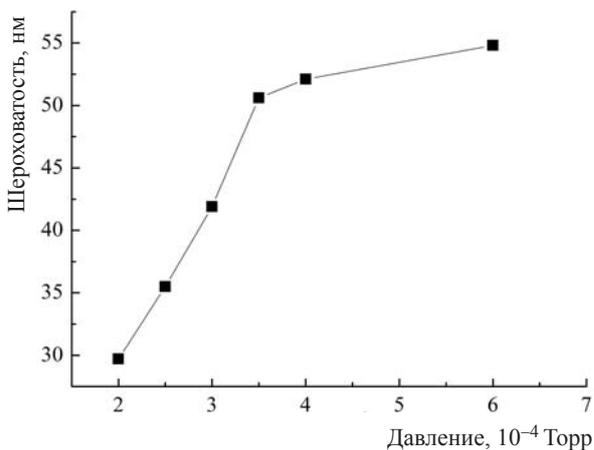


Рис. 4. Зависимость шероховатости от давления

На рис. 5 представлены зависимости омического и туннельного сопротивления от давления. Оба параметра определялись при напряжении смещения 2,5 В. Графики показывают, что с ростом давления синтеза увеличивается сопротивление плёнок.

Результаты всех экспериментов свидетельствуют о существовании некоторого критического давления рабочего газа, выше которого свойства плёнок практически перестают меняться. Величина критического давления составляет $(3,5-4) \cdot 10^{-4}$ Торр, что хорошо коррелирует с результатами измерений давления потока осаждения (см. рис. 1). Из приведённых результатов следует, что при давлениях рабочего газа выше

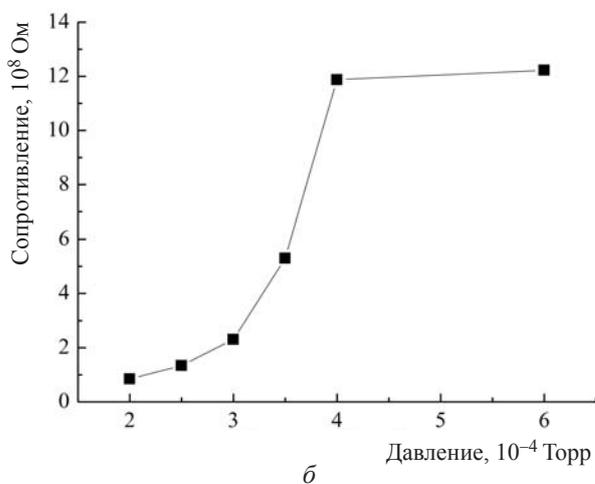
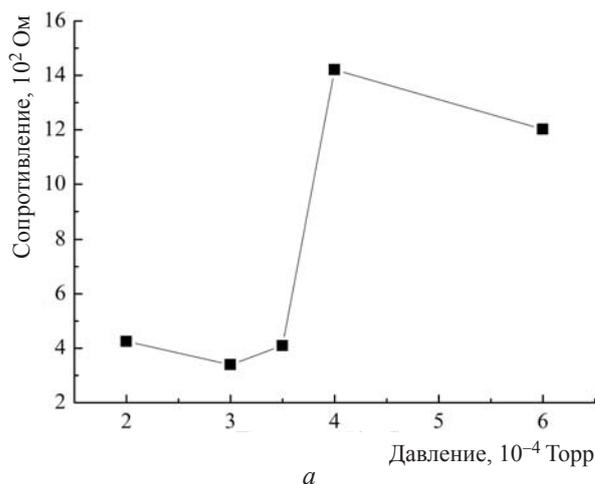


Рис. 5. Зависимость омического (а) и туннельного (б) сопротивления от давления

$4 \cdot 10^{-4}$ Торр давление потока осаждения снижается более чем в два раза от максимального.

Таким образом, обнаружена область рабочих давлений, в которой возможно управление свойствами получаемых плёнок кремния и оксида цинка. Представленные в работе результаты по синтезу двух материалов (ZnO, Si) в потоковой плазме даже в предварительных экспериментах показывают значительное изменение их структурных и электрофизических свойств. Управляемый характер процесса, простота реализации, а также значительность изменений стимулируют как дальнейший поиск физических факторов, определяющих этот процесс, так и исследование свойств новых материалов и структур, полученных с применением данной методики.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-07-31241, 11-08-00529).



Список литературы

1. Бурьлин Е. И., Веселов А. А., Веселов А. Г., Джумалиев А. С., Иванов С. Н., Кирясова О. А. Образование молекул и кластеров оксида цинка в квазизамкнутом объеме реактивной газоразрядной плазмы // ПЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 7, С. 31–34.
2. Сердобинцев А. А., Веселов А. Г., Кирясова О. А. Свойства пленок оксида цинка, синтезированных в низкотемпературном плазменном разряде в условиях бомбардировки компонентами плазмы // ФТП. 2008. Т. 42, вып. 4. С. 496–499.
3. Сердобинцев А. А., Бурьлин Е. И., Веселов А. Г., Кирясова О. А., Джумалиев А. С. Показатель преломления и постоянная решетки пленок оксида цинка, модифицированных в низкотемпературной плазме // ЖТФ. 2008. Т. 78, вып. 3. С. 83–85.
4. Вавилов В. Е., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.

УДК 537.6; 544.7

МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА: ПОЛУЧЕНИЕ, УПРАВЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ, ПРИМЕНЕНИЕ

Д. В. Воронин^{1,2}, А. В. Садовников¹,
Е. Н. Бегинин¹, Д. Г. Щукин^{2,3}, Д. А. Горин¹

¹Саратовский государственный университет

²Макс Планк институт коллоидов и границ раздела фаз, Германия

³Университет Ливерпуля, Великобритания

E-mail: devoronin@yandex.ru

В работе описано получение композитных покрытий, содержащих наночастицы магнетита, методом последовательной адсорбции из раствора. Показана возможность управления физическими свойствами таких нанокompозитов путем варьирования числа циклов адсорбции магнитных наночастиц, а также проведен обзор возможных вариантов применения магнитных композитных материалов, основанных на их управляемых свойствах.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, нанокompозитные покрытия, последовательная адсорбция, ферромагнитный резонанс, спектроскопия бриллюэновского светорассеяния.

Magnetic Composites with Embedded Magnetite Nanoparticles: Preparation, Control of Physical Properties, Applications

D. V. Voronin, A. V. Sadovnikov,
E. N. Beginin, D. G. Shchukin, D. A. Gorin

The formation of nanocomposites with embedded magnetite nanoparticles using layer-by-layer deposition is described in this review. It was shown, that physical properties of these composites are controllable by the variation of the magnetic nanoparticles layers number in their structure. The review of some practical application of magnetic nanocomposite materials based on their controllable properties was carried out as well.

Key words: magnetite nanoparticles, nanocomposites, layer-by-layer deposition, ferromagnetic resonance, brillouin light scattering spectroscopy.

Одной из актуальных задач современной науки и техники является создание новых функциональных материалов с управляемыми пара-

метрами для разработки миниатюрных устройств и приборов с заданными характеристиками. Весьма перспективным в этой связи выглядит использование композитных материалов, представляющих собой искусственно созданные наноструктурированные среды, основанные на принципах естественной самоорганизации молекул и наноразмерных компонентов [1–16]. Хорошо зарекомендовавшим себя способом получения композитных материалов является метод последовательной адсорбции из раствора противоположно заряженных полиэлектролитов [1, 4]. Также метод последовательной адсорбции позволяет включать в структуру получаемых материалов органические и неорганические наночастицы для придания новых функциональных свойств [17]. Основными преимуществами метода последовательной адсорбции перед другими методами получения нанокompозитных покрытий, таких, например, как метод Лэнгмюра – Блоджетт, является простота, хорошая воспроизводимость и высокое качество получаемых покрытий.

В последнее время активно исследуются нанокompозитные материалы, содержащие в своей структуре магнитные наночастицы, в связи с возможностью применения таких материалов в качестве радиопоглощающих покрытий [18, 19], сред для хранения информации [20, 21], в каче-





стве функциональных покрытий в электронике [22–24], а также в спинтронике [25, 26]. В ряде работ [13, 15, 16, 27] было показано, что реализовать управление физическими параметрами нанокompозитных покрытий, характеризующие их электрофизические [27], оптические [13, 15], магнитные [15, 16] свойства, а также морфологию поверхности [13, 15, 16], позволяет варьирование числа циклов адсорбции наночастиц, которое приводит к изменению их объемной фракции в покрытии [27].

С точки зрения применения покрытий, содержащих магнитные наночастицы, в качестве функциональных покрытий в электронике важным представляется исследование их электрофизических свойств. В работе [27] исследовались вольт-фарадные характеристики нанокompозитных материалов, полученных методом последовательной адсорбции из раствора, содержащих различное число слоев наночастиц магнетита, а также зависимость плотности тока от приложенного напряжения. Результаты измерения вольт-фарадных характеристик показали увеличение диэлектрической проницаемости композитных структур с ростом числа слоев магнитных наночастиц в покрытии. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными с помощью эллипсометрии как в данной работе, так и в работах, опубликованных ранее [13]. Также наблюдалась обратная зависимость максимальной ёмкости от числа слоев наночастиц – ёмкость была максимальной при минимальном числе циклов адсорбции магнитных частиц. Подобная же ситуация наблюдалась и при измерении вольт-амперных характеристик – максимальная плотность тока соответствовала при данном напряжении покрытию, содержащему минимальное число слоев наночастиц.

В электронике магнитные тонкие пленки находят широкое применение при создании магнитных тонкопленочных микроиндукторов [22–24]. Основным подходом является включение тонких пленок магнито-мягких материалов в структуру индуктивного элемента, изготавливаемого по планарной технологии. Введение магнитных пленок оказывает влияние на распределение магнитных полей в структуре индуктивного элемента, что приводит к увеличению его индуктивности и добротности. В работе [28] показан новый подход к улучшению характеристик индуктивных элементов, заключающийся в непосредственной модификации поверхности металлического проводника, входящего в структуру индукторов и

совмещающий два шага – создание на поверхности металла мезопористого слоя и заполнение полученных пор наночастицами магнетита методом последовательной адсорбции из раствора. Авторы работы [28] исследовали зависимость сопротивления и индуктивности от приложенного напряжения для индукторов, модифицированных покрытиями с различным числом слоев магнитных наночастиц. Было показано, что происходит увеличение индуктивности и практически не происходит изменения сопротивления с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц магнетита, что, в свою очередь, приводит к увеличению добротности индуктивных элементов.

Для исследования магнитных свойств нанокompозитных материалов одними из самых эффективных методов являются магнито-резонансные методы: ферромагнитного (ФМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [15, 29, 30]. Показано [15], что для композитов, содержащих различное число слоев магнитных наночастиц в своей структуре, наблюдается сужение ширины пиков магнитного резонанса с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц магнетита, что свидетельствует об увеличении магнитной однородности композита. Также с ростом числа слоев увеличивается интенсивность поглощения образцами электромагнитного излучения. ФМР позволяет получить информацию и о степени агрегации магнитных наночастиц в композитном покрытии. В работе [29] исследовались композиты на основе наночастиц магнетита, заключенных в полимерную матрицу под действием внешнего магнитного поля. В этом случае из-за диполь-дипольного взаимодействия образуются линейные агрегаты наночастиц, что приводит к расщеплению спектра ФМР и появлению дополнительного пика. Как и в [15], интенсивность пиков увеличивалась с увеличением объемной фракции наночастиц магнетита. Также на параметры спектра ФМР влияет и размер наночастиц в покрытии. Например, в работе [30] показано, что при одной и той же объемной фракции наночастиц магнетита частицы меньшего размера обладают резонансным поглощением при более низких частотах внешнего СВЧ-воздействия. Также, исходя из результатов измерений ФМР, авторы оценили комплексную диэлектрическую и магнитную проницаемость композитов. Согласно полученным данным, мнимая часть магнитной проницаемости композита увеличилась с увеличением объемной фракции магнитных наночастиц. Действительная часть диэлектрической проницаемости исследу-



емого композита также возрастает из-за большей диэлектрической проницаемости наночастиц магнетита по сравнению с полимерной матрицей.

Особо следует выделить еще одно перспективное и активно развивающееся направление практического использования тонких пленок на основе магнетита – спинтронику [25]. Магнетит представляет собой полуметаллический ферри-магнитный оксид, в котором носители заряда на уровне Ферми практически полностью поляризованы [26], что было подтверждено исследованиями методом фотоэлектронной спектроскопии [31], поэтому в проводимости участвуют только носители заряда с одной ориентацией спина. К тому же магнетит имеет высокую температуру Кюри ($T_c = 858$ К), обладает довольно высокой намагниченностью и проводимостью при комнатной температуре [32, 33]. Поэтому тонкие пленки магнетита представляют в настоящее время интерес в качестве источника зависящей от ориентации спина инжекции носителей заряда в полупроводниковые структуры, и ведется активное исследование магнитных свойств структур магнетит/полупроводник [32, 34, 35]. Например, в работе [32] проводилось исследование магнитных свойств структуры $Fe_3O_4/InAs$ методом ФМР при различных направлениях внешнего магнитного поля. Из полученных данных были определены направления осей намагниченности, а также магнитной анизотропии в структурах с разной толщиной пленки Fe_3O_4 . При этом константа магнитной анизотропии, обусловленная кубической структурой магнетита, увеличивается с увеличением толщины магнитной пленки, в то время как константа магнитной анизотропии, обусловленная наличием раздела фаз между Fe_3O_4 и $InAs$ и несовпадением их кристаллической решетки, остается неизменной. Наличие магнитной анизотропии в подобных системах может быть важным фактором для контроля переключения спинтронных устройств [34].

Однако существенным недостатком магнито-резонансных методов является то, что они не обладают пространственным разрешением и дают лишь информацию об интегральных характеристиках поглощения веществом СВЧ-излучения. Метод спектроскопии бриллюэновского светорассеяния (БЛС) [36, 37] лишен этого недостатка и позволяет исследовать динамику намагниченности образцов с пространственным разрешением вплоть до 250 нм [38]. БЛС является оптическим спектроскопическим методом, в основе которого лежит явление рассеяния света на элементарных

квантах колебания магнитной подсистемы вещества – магнонах. БЛС широко используется для изучения когерентной и некогерентной динамики намагниченности на частотах от 1 до 500 ГГц [36]. В работе [39] исследовались спектры некогерентных (тепловых) магнонов в композитных материалах, содержащих различное число слоев магнитных наночастиц. Было показано, что интенсивность спектров бриллюэновского рассеяния зависит от числа циклов адсорбции наночастиц магнетита немонотонно. Также измерения проводились при различных значениях внешнего магнитного поля, в которое помещались образцы. Результаты, полученные при значении внешнего магнитного поля в режиме насыщения образца, можно сопоставить с результатами, полученными ранее для подобных систем методом ЭПР [27]. Ширина пиков ЭПР и спектра тепловых магнонов, полученного на основе результатов анализа БЛС измерений, практически совпадают с учетом погрешности их определения.

В заключение следует еще раз отметить, что в настоящее время с применением различных методов ведется интенсивное исследование электрофизических и магнитных свойств композитных материалов на основе наночастиц магнетита. Главной особенностью таких композитных материалов является возможность управлять их параметрами, варьируя число циклов адсорбции магнитных наночастиц. Такая возможность получать материалы с заданными характеристиками открывает широкие перспективы их практического применения в различных областях техники и электроники.

Работа выполнена в рамках индивидуального гранта Германской службы академических обменов (DAAD A/10/75870).

Список литературы

1. Iler R. K. Multilayers of colloidal particles // J. Colloid Interface Sci. 1966. Vol. 21, № 6. P. 569–594.
2. Decher G., Hong J. D., Schmitt J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces // Thin Solid Films. 1992. Vol. 210–211, № 2. P. 831–835.
3. Lvov Y., Essler F., Decher G. Combination of polycation/polyanion self-assembly and Langmuir–Blodgett transfer for the construction of superlattice films // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, № 51. P. 13773–13777.
4. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites // Science. 1997. Vol. 277, № 5330. P. 1232–1237.
5. Möhwald H. From Langmuir monolayers to nanocapsules // Colloids Surf. A. 2000. Vol. 171, № 1–3. P. 25–31.



6. Sato K., Suzuki I., Anzai J.-I. Preparation of Polyelectrolyte-Layered Assemblies Containing Cyclodextrin and Their Binding Properties // *Langmuir*. 2003. Vol. 19, № 18. P. 7406–7412.
7. Cui T., Hua F., Lvov Y. Lithographic approach to pattern multiple nanoparticle thin films prepared by layer-by-layer self-assembly for microsystems // *Sens. Actuators. A*. 2004. Vol. 114, № 2–3. P. 501–504.
8. Khomutov G. B. Interfacially formed organized planar inorganic, polymeric and composite nanostructures // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 111, № 1–2. P. 79–116.
9. Jomaa H. W., Schlenoff J. B. Salt-Induced Polyelectrolyte Interdiffusion in Multilayered Films : A Neutron Reflectivity Study // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, № 20. P. 8473–8480.
10. Kolasińska M., Warszyński P. The effect of support material and conditioning on wettability of PAH/PSS multilayer films // *Bioelectrochemistry*. 2005. Vol. 66, № 1–2. P. 65–70.
11. Lee C.-W., Park H.-S., Gong M.-S. Humidity sensitive properties of quaternary ammonium salts containing polyelectrolytes crosslinked with 2-oxazoline cross-linker // *Sens. Actuators, B*. 2005. Vol. 109, № 2. P. 256–263.
12. Yang Y., Yang X., Liu Y.-L., Liu Z.-M., Yang H.-F., Shen G.-L., Yu R.-Q. Optical sensor for lithocholic acid based on multilayered assemblies from polyelectrolyte and cyclodextrin // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2005. Vol. 171, № 2. P. 137–144.
13. Grigoriev D., Gorin D., Sukhorukov G. B., Yashchenok A., Maltseva E., Möhwald H. Polyelectrolyte/magnetite Nanoparticle Multilayers : Preparation and Structure Characterization // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, № 24. P. 12388–12396.
14. Kolasińska M., Krastev R., Warszyński P. Characteristics of polyelectrolyte multilayers : Effect of PEI anchoring layer and posttreatment after deposition // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 305, № 1. P. 46–56.
15. Gorin D. A., Yashchenok A. M., Koksharov Y. A., Neveshkin A. A., Serdobintsev A. A., Grigoriev D. O., Khomutov G. B. Surface morphology and optical and magnetic properties of polyelectrolyte/magnetite nanoparticles nanofilms // *Tech. Phys.* 2009. Vol. 54, № 11. P. 1675–1680.
16. Dincer I., Tozkoparan O., German S. V., Markin A. V., Yildirim O., Khomutov G. B., Gorin D. A., Venig S. B., Elerman Y. Effect of the number of iron oxide nanoparticle layers on the magnetic properties of nanocomposite LbL assemblies // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. Vol. 324, № 19. P. 2958–2963.
17. Schmitt J., Decher G., Dressick W. J., Brandow S. L., Geer R. E., Shashidhar R., Calvert J. M. Metal nanoparticle/polymer superlattice films : Fabrication and control of layer structure // *Adv. Mater.* 1997. Vol. 9, № 1. P. 61–65.
18. Correa-Duarte M. A., Giersig M., Kotov N. A., Liz-Marzán L. M. Control of Packing Order of Self-Assembled Monolayers of Magnetite Nanoparticles with and without SiO₂ Coating by Microwave Irradiation // *Langmuir*. 1998. Vol. 14, № 22. P. 6430–6435.
19. Wei J., Liu J., Li S. Electromagnetic and microwave absorption properties of Fe₃O₄ magnetic films plated on hollow glass spheres // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. Vol. 312, № 2. P. 414–417.
20. Dai Q., Berman D., Virwani K., Frommer J., Jubert P.-O., Lam M., Topuria T., Imaino W., Nelson A. Self-Assembled Ferrimagnet–Polymer Composites for Magnetic Recording Media // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 8. P. 3216–3221.
21. Makarov D., Brombacher C., Liscio F., Maret M., Parliniska M., Meier S., Kappenberger P., Albrecht M. FePt films on self-assembled SiO₂ particle arrays // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103, № 5. P. 053903-4.
22. Yamaguchi M., Hyeon Kim K., Ikeda S. Soft magnetic materials application in the RF range // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 304, № 2. P. 208–213.
23. Korenivski V., Van Dover R. B. Magnetic film inductors for radio frequency applications // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82, № 10. P. 5247–5254.
24. Lee C.-H., Shin D.-H., Ahn D.-H., Nam S.-E., Kim H.-J. Fabrication of thin film inductors using FeTaN soft magnetic films // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 85, № 8. P. 4898–4900.
25. Žutić I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics : Fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2004. Vol. 76, № 2. P. 323–410.
26. Чеченин Н. Г. Магнитные наноструктуры и их применение : учеб. пособие. М. : Грант Виктория ТК, 2006. 166 с.
27. Yashchenok A. M., Gorin D. A., Badylevich M., Serdobintsev A. A., Bedard M., Fedorenko Y. G., Khomutov G. B., Grigoriev D. O., Möhwald H. Impact of magnetite nanoparticle incorporation on optical and electrical properties of nanocomposite LbL assemblies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12, № 35. P. 10469–10475.
28. Voronin D. V., Borisova D., Belova V., Gorin D. A., Shchukin D. G. Effect of Surface Functionalization of Metal Wire on Electrophysical Properties of Inductive Elements // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, № 33. P. 12275–12281.
29. Sorokina O. N., Bychkova A. V., Kovarskii A. L. Analysis of the ferromagnetic resonance spectra of aggregates of magnetite nanoparticles formed by a magnetic field // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2009. Vol. 3, № 2. P. 257–261.
30. Caprile A., Coisson M., Fiorillo F., Kabos P., Manu O. M., Olivetti E. S., Olariu, M. Pasquale M. A., Scarlatache V. A. Microwave Behavior of Polymer Bonded Iron Oxide Nanoparticles // *IEEE Trans. Magn.* 2012. Vol. 48, № 11. P. 3394–3397.
31. Alvarado S. F., Eib W., Meier F., Pierce D. T., Sattler K., Siegmann H. C., Remeika J. P. Observation of Spin-Polarized Electron Levels in Ferrites // *Phys. Rev. Lett.* 1975. Vol. 34, № 6. P. 319–322.
32. Huang Z. C., Hu X. F., Xu Y. X., Zhai Y., Xu Y. B., Wu J., Zhai H. R. Magnetic properties of ultrathin single crystal Fe₃O₄ film on InAs(100) by ferromagnetic resonance // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111, № 7. P. 07C108-3.
33. Fernandez-Pacheco A., Orna J., De Teresa J. M., Algarrabel P. A., Morellon L., Pardo J. A., Ibarra M. R., Kampert E., Zeitler U. High-field Hall effect and magnetoresistance in Fe₃O₄ epitaxial thin films up to 30 Tesla // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95, № 26. P. 262108-3.
34. Zhai Y., Huang Z. C., Fu Y., Ni C., Lu Y. X., Xu Y. B., Wu J., Zhai H. R. Anisotropy of ultrathin epitaxial Fe₃O₄



- films on GaAs(100) // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101, № 9. P. 09D126-3.
35. Huang Z. C., Zhai Y., Lu Y. X., Li G. D., Wong P. K. J., Xu Y. B., Xu Y. X., Zhai H. R. The interface effect of the magnetic anisotropy in ultrathin epitaxial Fe_3O_4 film // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, № 11. P. 113105-3.
36. Demokritov S. O., Hillebrands B., Slavin A. N. Brillouin light scattering studies of confined spin waves: linear and nonlinear confinement // Physics Reports. 2001. Vol. 348, № 6. P. 441–489.
37. Demidov V. E., Demokritov S. O., Hillebrands B., Laufenberg M., Freitas P. P. Radiation of spin waves by a single micrometer-sized magnetic element // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85, № 14. P. 2866–2868.
38. Demokritov S. O., Demidov V. E. Micro-Brillouin Light Scattering Spectroscopy of Magnetic Nanostructures // IEEE Trans. Magn. 2008. Vol. 44, № 1. P. 6–12.
39. Воронин Д. В., Садовников А. В., Щукин Д. Г., Горин Д. А., Бегинин Е. Н., Шараевский Ю. П., Никитов С. А. Исследование спектров тепловых магнонов в композитных материалах, содержащих наночастицы магнетита, методом бриллюэновского рассеяния света // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, № 16. С. 6–13.

УДК 535.8: 537.9 544-0.22.532(075.8)

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe/ZnS

И. А. Горбачев¹, А. С. Чумаков¹, А. В. Ермаков¹, В. П. Ким²,
Е. С. Сперанская¹, И. Ю. Горячева¹, Е. Г. Глуховской¹

¹Саратовский государственный университет

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: iliyaigorbachev@mail.ru

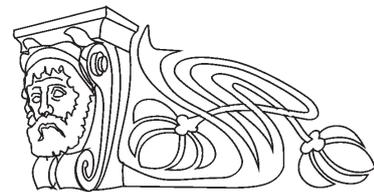
Были изучены ленгмюровские монослои квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, стабилизированные олеиновой кислотой, без использования дополнительной амфифильной матрицы. Монослои были перенесены на твердую подложку, что подтвердилось методами АСМ и флуоресцентной спектроскопии. Спектры флуоресценции получены для различного числа слоев в ПЛБ, до и после лазерного облучения ($\lambda = 473$ нм, 6 мВт) с различной экспозицией (до 12 мин). Обнаружено снижение уровня флуоресценции при длительности экспозиции (до 30% за 12 мин).

Ключевые слова: ленгмюровские монослои, пленки Ленгмюра–Блоджетт, квантовые точки, оптические свойства, нанокompозитные структуры с QD.

Investigation of Multilayers Structures Based on the Langmuir–Blodgett Films of CdSe/ZnS Quantum Dots

I. A. Gorbachev, A. S. Chumakov, A. V. Ermakov, V. P. Kim,
E. S. Speranskaya, I. Yu. Goryacheva, E. G. Glukhovskoy

This article presents the results of a study QD Langmuir monolayers on the water subphase and LB films transferred onto a solid surface. The monolayers of CdSe/CdS/ZnS QD stabilized by oleic acid without of supplements of amphiphilic matrix, was created. The monolayers was transferred on the solid substrate, what was proved by the AFM and the fluorescence spectroscopy methods. The fluorescence spectra of the LB films with variable numbers of layers was captured. Also the spectrum of fluorescence before and after the laser irradiation with the wavelength 473 nm and optical power 6 mW was captured. The decreasing of the fluorescence intensity after 12 minutes of impact by 30% was obtained.



Key words: Langmuir monolayers, Langmuir–Blodgett films, quantum dots, optical properties, nanocomposite structure with a QD.

Введение

Со времени первых исследований существенно расширился список веществ и их сочетаний в структурах типа «ядро–оболочка», которые обладают фотолюминесцентными свойствами [1, 2]. Вместе с этим растет интерес к планарным структурам, содержащим такие наночастицы. На первый план выступают вопросы как технологического, так и фундаментального характера: как управлять составом слоев, концентрацией наночастиц в слое, их планарным упорядочением в каждом из слоев, каким образом сказывается взаимная корреляция наночастиц соседних слоев на свойства объемных структур в целом и др.

В [3] приведены результаты исследований монослоев квантовых точек, авторы [4] исследовали процессы переноса энергии в таких системах на твердых подложках, была отмечена их перспективность для создания иммуносенсоров. В [5] исследовались оптические параметры монослоев квантовых точек. Особенности переноса на различные типы подложек описаны в [6]. Была показана селективность при переносе на гидрофобную поверхность. В статье [7] проводилось получение золь-гель лантана с внедренными в



него квантовыми точками оксида цинка. Полученная структура была исследована методами УФ и флуоресцентной спектроскопии. Интерес к квантовым точкам за последние годы вырос, о чём свидетельствует увеличившееся количество публикаций по этой тематике. Причиной можно назвать широкий спектр применения квантовых точек. Наряду с традиционным использованием в качестве маркеров в химическом и иммуноанализе [4] квантовые точки используются в качестве компонентов электронных устройств.

В представленной работе было проведено исследование процесса формирования монослоя квантовых точек состава CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой, с пиком флуоресценции 522 нм. Исследование проводилось методом изотерм сжатия. Было произведено получение многослойных структур, содержащих квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, и проведено исследование изменения спектра флуоресценции таких структур.

Материал и методы

Растворы квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в толуоле получались по методике, изложенной в [2, 3]. Для формирования монослоев использовались наночастицы с длиной волны эмиссии $\lambda = 522$ нм и концентрацией квантовых точек в растворе $1,2 \times 10^{-4}$ моль/л.

Водная субфаза – свежеприготовленная деионизованная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм×см, показатель кислотности субфазы составлял 7.

Твердые подложки представляли собой стеклянные пластины, которые непосредствен-

но перед нанесением протирались хлороформом, спиртом (без дополнительных процедур гидрофобизации или гидрофилизации) и высушивались в течение 5 минут при комнатной температуре.

Формирование монослоев и методика исследования путем записи изотерм сжатия (зависимости поверхностного натяжения или давления π от площади A , приходящейся на одну молекулу) описана в работе [8]. Исследования проводились на установке KSV Nima LB TroughMedium KN 1003. На поверхность водной субфазы впрыскивалось 7 мкл раствора наночастиц, затем в течение 45 мин происходило выветривание растворителя, после чего начиналось движение барьеров. Линейная скорость движения барьеров в ходе получения изотерм составляла 14 мм/мин, что соответствовало скорости уменьшения удельной площади 5 нм²/мин. Исследования МС проводились в термостатированной комнате при температуре 24 °С. Перенос монослоев на твердые подложки осуществлялся при поверхностном давлении, равном 48 мН/м.

Снятие спектров люминесценции производилось с использованием установки NT-MDT NtegraSpectra методами флуоресцентной спектроскопии. Мощность лазерного излучения, исходящая из источника, составляла 0,06 мВт, длина волны – 473 нм. Точечный отжиг образцов производился с использованием лазера с длиной волны 473 нм и мощностью 6 мВт.

Результаты и их обсуждение

Изотерма сжатия монослоя исследованных наночастиц представлена на рис. 1.

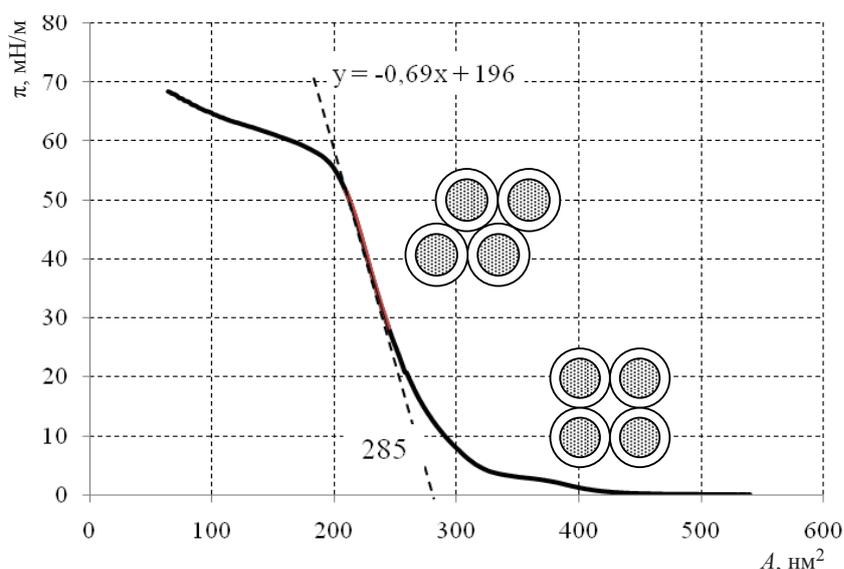


Рис. 1. Изотерма сжатия монослоя квантовых точек селенида кадмия



Удельная площадь на одну частицу в плотноупакованном состоянии, рассчитанная по изотерме сжатия, составляет 280 nm^2 , что соответствует радиусу частиц, равному 9 nm . Плато, образующееся при поверхностном давлении в 5 mN/m , вызывает особый интерес. Его существование свидетельствует об изменении типа упаковки квантовых точек в составе монослоя с кубической на гексагональную. Это изменение сопровождается уменьшением значений площади, приходящейся на одну молекулу с 428 nm^2 до 285 nm^2 , что соответствует радиусу частицы 11 nm и 9 nm соответственно. Коэффициент сжимаемости полученного МС составляет 200 mN/m . Данное состояние МС можно характеризовать как жидко-конденсированное

L_2 , достигаемое в системах молекул поверхностно-активных веществ (терминологию см. в [9]), однако применение такой терминологии для наночастиц может быть лишь условным.

В ходе исследования монослоев квантовых точек методом флуоресцентной спектроскопии были получены спектры флуоресценции пленок, состоящих из 12 и 16 монослоев квантовых точек (рис. 2).

Было установлено, что интенсивность сигнала флуоресценции пропорциональна количеству нанесенных слоев (см. рис. 2, 3) – зависимость имеет характер очень близкий к линейному. Пик флуоресценции приходится на длину волны, равную 522 nm .

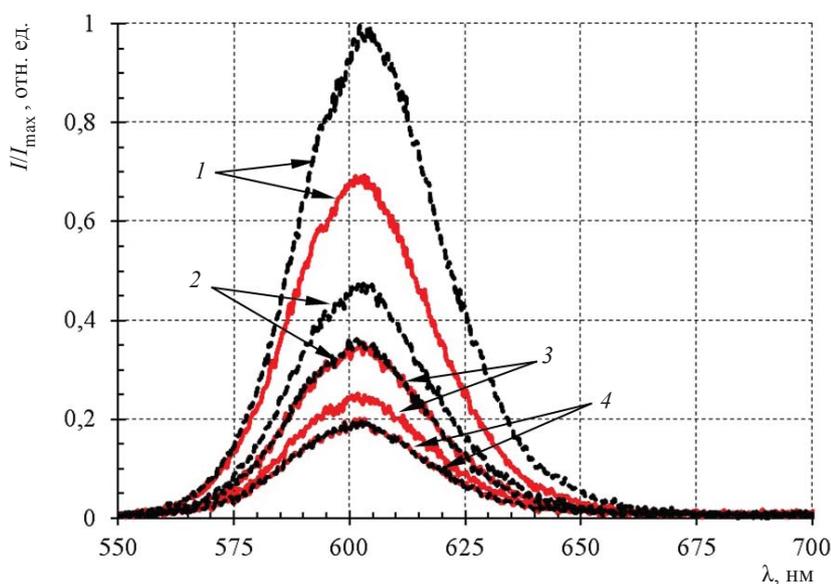


Рис. 2. Изменение спектров флуоресценции пленок наночастиц: 1 – без облучения; при облучении: 2 – 3 мин, 3 – 6 мин, 4 – 12 минут. Типы линий: пунктирные – спектры пленок с 16 слоями, сплошные – с 12 слоями

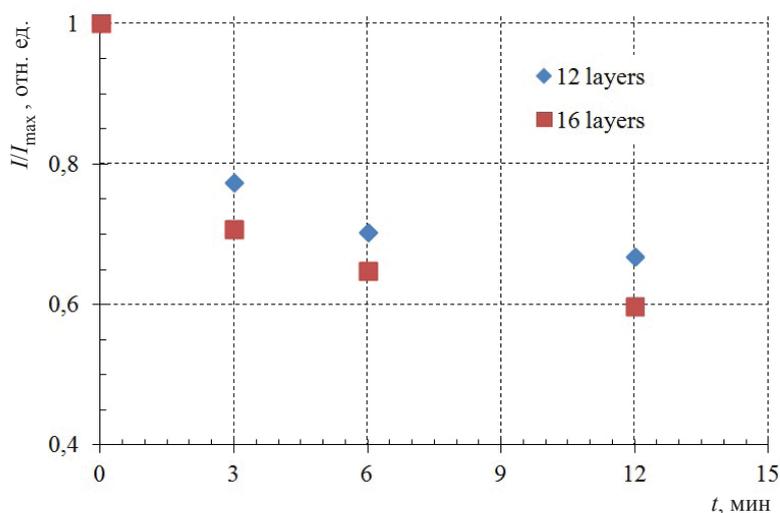


Рис. 3. Зависимость от времени облучения пика флуоресценции пленок ЛБ, содержащих различное количество монослоев наночастиц



Как видно из рис. 2, при воздействии на образец лазерным излучением в течение 12 минут происходит снижение интенсивности флуоресценции в 1,5 раза для обоих образцов. При этом пик флуоресценции остается на значении длины волны в 522 нм. Это, прежде всего, свидетельствует о сохранении размеров ядра квантовых точек. С другой стороны, уменьшение интенсивности пика флуоресценции может быть связано с изменением структуры внешней оболочки квантовых точек.

Заключение

Методом изотерм сжатия были сформированы и исследованы монослои, содержащие квантовые точки селенида кадмия. Показана возможность переноса монослоев на твердую подложку и их модификации под действием лазерного излучения. Зависимость интенсивности флуоресценции полученных покрытий от числа слоев имела характер, близкий к линейному. В ходе облучения лазерным излучением наблюдается падение интенсивности флуоресценции, что может быть связано с изменением структуры внешней оболочки квантовых точек.

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

Список литературы

1. Qingjiang Sun, Andrew Wang, Lin Song Li, Daoyuan Wang. Bright, multicoloured light-emitting diodes based

on quantum dots // Nature photonics. 2007. Vol. 1, № 12. P. 717–722.
 2. Сперанская Е. С., Гофман В. В., Дмитриенко А. О., Дмитриенко В. П., Акмаева Т. А., Горячева И. Ю. Синтез гидрофобных и гидрофильных квантовых точек ядро – оболочка // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 4. С. 3–10.
 3. Ji X., Wang C., Xu J. Surface chemistry studies of (CdSe) ZnS quantum dots at the air-water interface // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 12. P. 5377–5382.
 4. Gole A., Jana N. R., Selvan S. T. Langmuir–Blodgett thin films of quantum dots : synthesis, surface modification and fluorescence resonance energy transfer (FRET) studies // Langmuir. 2008. Vol. 24, № 15. P. 8181–8186.
 5. Ferreira Pedro M. S, Timmons A. B., Neves M. C., Langmuir–Blodgett manipulation of capped cadmium sulfide quantum dots // Thin Solid Films. 2001. Vol. 389, № 1–2. P. 272–277.
 6. Dhananjay B., Chantal K.-M. Direct patterning of quantum dots on structured PDMS surface // Sensors and Actuators B : Chemica. 2007. Vol. 128, № 1. P. 168–172.
 7. Li-Wei S., Han-Qiao Shi, Wan-Nan Li, Hong-Mei Xiao. Lanthanum-doped ZnO quantum dots with greatly enhanced fluorescent quantum yield // J. Mater. Chem. 2012. Iss. 17. P. 8221–8227.
 8. Горбачев И. А., Глуховской Е. Г. Исследование систем органическая матрица – металлические наночастицы. Germany, Saarbrücken : Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 64 с.
 9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / под ред. З. М. Зорина, В. М. Муллера. М. : Мир, 1979. 568 с.

УДК 544, 577.3

УПРАВЛЕНИЕ ЦЕЛОСТНОСТЬЮ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЛИПИДОВ, ПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ



А. В. Ермаков¹, В. П. Ким², А. С. Чумаков¹, И. А. Горбачев¹, Д. А. Горин¹, А. А. Савонин¹, И. В. Видяшева¹, Г. Б. Хомутов², Е. Г. Глуховской¹

¹Саратовский государственный университет

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: oualeksej@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования нового способа дистанционного группового воздействия на целостность нанокompозитных микроструктур различной природы. В качестве сенсбилизаторов к электрическому полю использованы неорганические наночастицы. Показана возможность разрушения в электрическом поле полимерных микрокапсул, а так же липидных везикул, на примере клеток, покрытых наночастицами золота.

Ключевые слова: нанокompозитные структуры, гибридные структуры, электрическое поле, электрочувствительные структуры, микрокапсулы, клетки.

Integrity Management of Nanocomposite Microstructures Based on Lipids, Polymers and Inorganic Nanoparticles Through Electric Field

A. V. Ermakov, V. P. Kim, A. S. Chumakov, I. A. Gorbachev, D. A. Gorin, A. A. Savonin, I. V. Vidyasheva, G. B. Khomutov, E. G. Glukhovskoy

New method of remote group control over permeability and integrity of nanocomposite microstructures of different nature is submitted



in this letter. Inorganic nanoparticles are used as a sensitizer to an electric field. The destruction possibility of polymeric microcapsules are shown. The destruction possibility of lipids vesicles on the example of the living cells covered with nanoparticles of gold is shown.

Key words: nanocomposite structures, hybrid structures, electric field, electrosensitive structures, microcapsules, living cells.

Введение

Широко исследуются методы дистанционного управления проницаемостью и целостностью микроструктур, применяемых в качестве контейнеров для инкапсулирования, адресной доставки и высвобождения различных веществ в водных средах, в том числе в организме человека. Такие микроструктуры могут находить применение в сенсорике, электронике и других областях. Широкая группа методов управляемого высвобождения закапсулированных веществ основана на действии различных факторов: температура, кислотность среды, полярность растворителя, ионная сила раствора и т.д. [1]. Для расширения диапазона возможных методов воздействия на проницаемость микрокапсул их оболочку модифицируют, вводя нанобъекты, чувствительные к тому или иному виду воздействия, что также существенно расширяет перспективы и повышает эффективность использования капсул [2–4]. Благодаря введению в оболочку капсул неорганических наночастиц появляется возможность применять в качестве методов группового дистанционного вскрытия микрокапсул такие воздействия, как ультразвук [2], магнитное поле [3], микроволновое электромагнитное излучение сантиметрового диапазона [4, 5] и др. Однако используемые методы воздействия имеют свои ограничения, в связи с чем стоит задача исследования новых альтернативных методов дистанционного группового управления проницаемостью и целостностью различных

микроструктур, а также разработки новых эффективных функциональных систем адресной доставки веществ.

В связи с этим нами исследуются новые способы дистанционного управления целостностью нанокompозитных микроструктур различной природы посредством внешнего электрического поля.

Для сенсбилизации к электрическому полю исследуемых микроструктур – замкнутых сферических везикул на основе фосфолипидов и полимеров, в структуру их оболочки встраиваются неорганические наночастицы (магнетита и золота), обладающие сегнетоэлектрическими свойствами.

Механизм нарушения целостности модифицированных таким образом микроструктур обусловлен поляризацией наночастиц, иммобилизованных в оболочке структуры, и возникновением диполь-дипольного взаимодействия.

Для изучения изменения проницаемости и целостности оболочки микрокапсул, содержащих неорганические наночастицы, были использованы нанокompозитные микрокапсулы с характерным размером 10 мкм, синтезированные методом полиионной сборки со следующей структурой: $(\text{PAH/PSS})_2(\text{PAH/Fe}_3\text{O}_4)_3\text{PAH/PSS}(\text{PAH/PSS})_2$. Методика их получения описана в [6]. Наночастицы магнетита, встроенные в оболочку, имели характерный размер 6 нм.

Для исследований создавались плоские стеклянные микрокапилляры с электродами на внутренних поверхностях. Величина просвета составляла 20 ± 1 мкм, область заполнения – 10×10 мм (рис. 1). Капилляр заполнялся раствором, содержащим микрокапсулы, на электроды с помощью зондов подавалось напряжение, как показано на приведенной схеме.

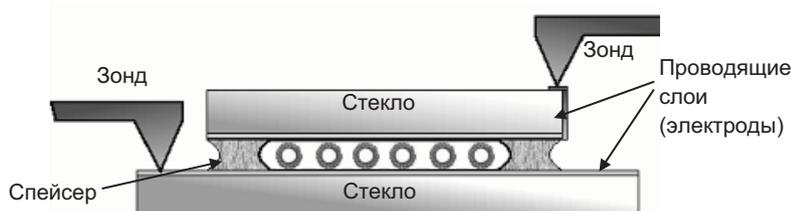


Рис. 1. Схематическое изображение плоского микрокапилляра

На внутренние электроды микрокапилляров посредством зондов подавалось напряжение от 0 до 5 В (см. рис. 1), при этом встроенные в оболочку наночастицы магнетита поляризовались (рис. 2). Для формирования напряжения использовался стенд для измерения электрофизических параметров структур на базе ха-

рактериографа Agilent 1500 и зондовой станции РМ5.

Результаты и их обсуждения

Разрушение микрокапсул наблюдалось с помощью конфокальной микроскопии. Результаты действия электрического поля представлены на рис. 3.

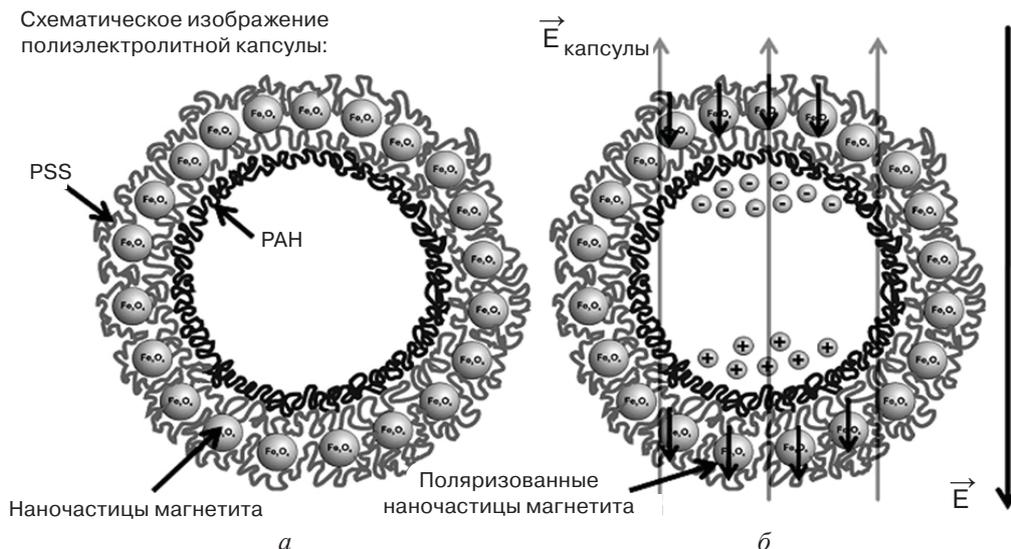


Рис. 2. Схематическое изображение расположения наночастиц магнетита в оболочке капсулы (а); воздействие постоянного электрического поля на капсулы, содержащие в оболочке наночастицы магнетита (б)

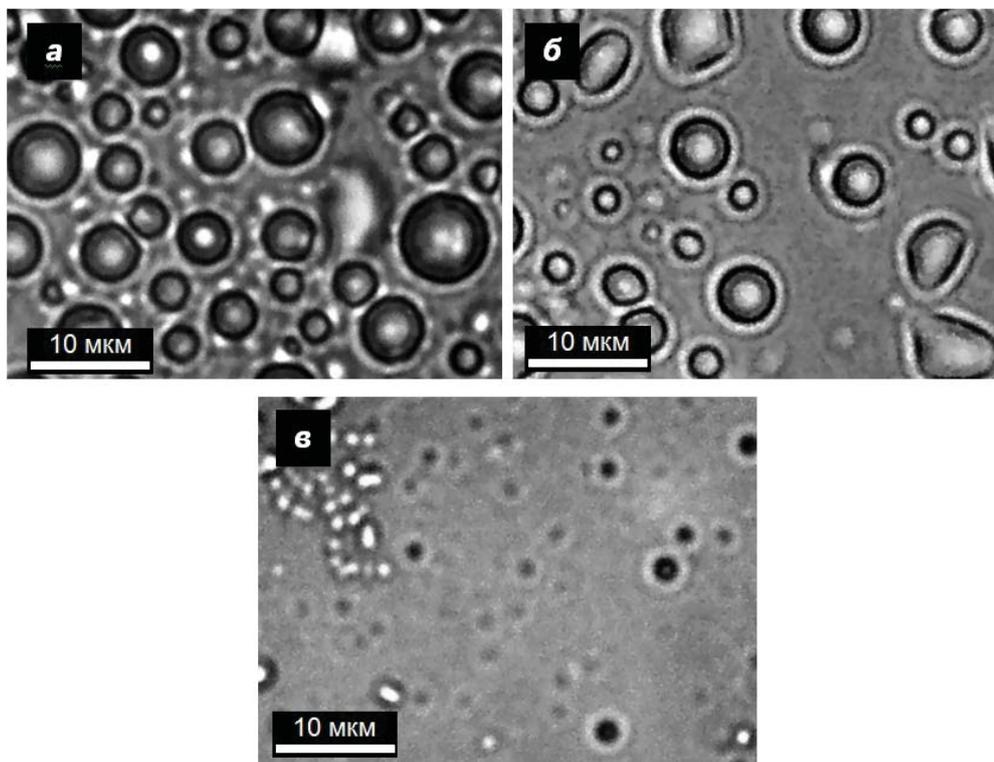


Рис. 3. Микроизображения капилляра, заполненного микрокапсулами до приложения напряжения (а) и после приложения 1 В (б) и 5 В (в)

После приложения напряжения 1 В (см. рис. 3, б) наблюдалось разрушение около 30% общего числа капсул, оставшиеся капсулы имели деформации и нарушение целостности. При приложении напряжения 5 В (см. рис. 3, в) наблюдалось разрушение около 90% общего числа капсул.

Аналогичные процессы разрушения наблюдались в случае воздействия электрическим полем на фосфолипидные мембраны клеточных структур. Исследовались клетки – фибробласты кожи человека, размер которых составлял 3–4 мкм. Были проведены две серии экспериментов. Для первой серии клеточные структуры



использовались клетки без дополнительных обработок. Во второй серии клетки обрабатывались коллоидным раствором наночастиц золота с целью модификации клеточных мембран.

Модификация клеток наночастицами золота осуществлялась смешиванием суспензии клеток с коллоидным раствором наночастиц золота в соотношении 1:1. Взаимодействие клеток и наночастиц обуславливалось электростатическими силами: клетки обладают положительным зарядом, наночастицы золота – отрицательным. Полученная суспензия выдерживалась несколь-

ко минут, после чего покрытые наночастицами золота клетки осаждались центрифугированием со скоростью 2000 об./мин. Проводили 3 цикла нанесения наночастиц.

Воздействие электрического поля на клетки (обычные, а также модифицированные наночастицами золота с характерным размером 6 нм) осуществлялось аналогично исследованиям микрокапсул, описанным выше. На рис. 4, *а* представлен капилляр, заполненный суспензией клеток, полученной с помощью конфокального микроскопа.

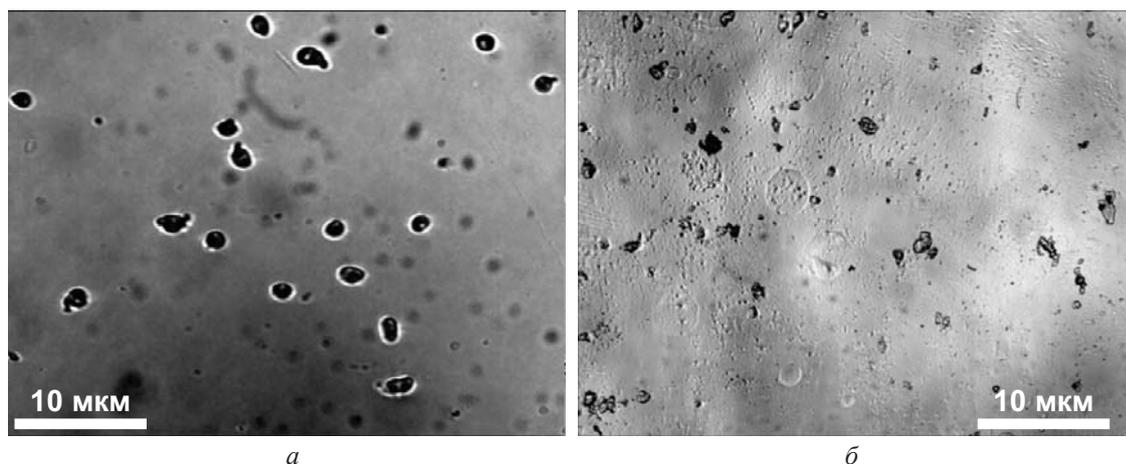


Рис. 4. Микроизображение капилляра, заполненный суспензией клеток: *а* – до приложения напряжения; *б* – после приложения напряжения

Для достижения разрушения немодифицированных клеток в капилляре прикладывалось напряжение 4 В. В случае с клетками, модифицированными наночастицами золота, разрушение клеток наблюдалось уже при напряжении около 0,5 В. На рис. 4, *б* представлен снимок, сделанный с помощью конфокального микроскопа, плоскости капилляра, заполненного суспензией модифицированных клеток после воздействия напряжением 0,5 В.

Таким образом, наблюдалось значительное, ориентировочно в 7–8 раз, уменьшение напряжения, необходимого для разрушения клеток. Это подтверждает значительное повышение чувствительности к внешнему электрическому полю клеточных фосфолипидных мембран при их модификации наночастицами золота, что, в свою очередь, открывает возможность дистанционного управления проницаемостью и целостностью липидных микроструктур.

Механизм нарушения целостности модифицированных оболочек микроструктур основан на диполь-дипольном взаимодействии поляри-

зующихся в электрическом поле неорганических наночастиц, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Золотые наночастицы выгодно выделяются крайне большим значением диэлектрической проницаемости и поляризуемости во внешнем электрическом поле, что обуславливает их высокую эффективность к управлению целостностью модифицируемых структур посредством электрического поля. Дальнейшее снижение напряженности электрического поля, необходимого для электростимулируемого разрушения микроструктур, может быть осуществлено путем повышения плотности адсорбированных слоев неорганических наночастиц, так как индуцируемое диполь-дипольное взаимодействие обратно пропорционально расстоянию между частицами и прямо пропорционально их размеру. Однако с возрастанием размера частиц изменяются их физические характеристики, такие как диэлектрическая проницаемость, наличие и область плазмонного резонанса и другие. Изменение зависимых от размера параметров частиц может привести к снижению степени их поляризуемости



во внешнем электрическом поле и, следовательно, снизить взаимодействие наведенных диполей. Можно предположить, что одним из способов повышения чувствительности гибридных структур к воздействию электрического поля будет являться увеличение числа слоёв наночастиц в оболочке.

Таким образом, исследована возможность управления проницаемостью и целостностью микрокапсул и микроструктур, содержащих в оболочке неорганические наночастицы, посредством приложения электрического поля. Методами конфокальной микроскопии зарегистрировано вскрытие содержащих слои наночастиц магнетита полиэлектролитных микрокапсул размером около 10 мкм.

На примере живых клеток, фибробластов кожи человека, исследована возможность управления целостностью фосфолипидных мембран, модифицированных наночастицами золота, во внешнем электрическом поле. Обнаружено повышение до 10 раз чувствительности клеточных мембран к воздействию электрическим полем при их модификации.

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

УДК 544.7

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИИОННОЙ СБОРКИ, В ЭЛЕКТРОНИКЕ

А. С. Сергеева, Д. А. Горин

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

Работа представляет собой обзор результатов исследований наноструктурированных тонких пленок, сформированных методом полиионной сборки. Данная технология позволяет получить композитные покрытия и наноматериалы с заданными свойствами, что открывает возможность их использования в качестве важных составляющих высокоинтегрированных устройств в различных областях науки и техники.

Ключевые слова: метод полиионной сборки, полиэлектролиты, тонкопленочные структуры, фотоэлектрические преобразователи.

Coatings Formed by Polyionic Assembly and its Electronic Application

A. S. Sergeeva, D. A. Gorin

The work is a review of research in the area of nanostructured thin films formed by Layer-by-Layer self-assembly. This technology allows obtaining the composite coatings and nanomaterials with determined

Список литературы

1. Sukhorukov G. B., Antipov A. A., Voigt A., Donath E., Möhwald H. pH-Controlled Macromolecule Encapsulation in and Release from Polyelectrolyte Multilayer Nanocapsules // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. Vol. 22. P. 44–46.
2. Kolesnikova T. A., Gorin D. A., Fernandes P., Kessel S., Khomutov G. B., Fery A., Shchukin D. G., Möhwald H. Nanocomposite Microcontainers with High Ultrasound Sensitivity // *Advanced Functional Materials.* 2010. Vol. 20. P. 1189–1195.
3. Lu Z., Prouty M. D., Guo Z. Magnetic switch of permeability for polyelectrolyte microcapsules embedded with Co@Au nanoparticles // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 2042–2050.
4. Wei J. Du A., Jin, Z. Wang F., Liu X. The preparation and high-frequency electromagnetic properties of ferrimagnetic bisphthalonitrile-Fe₃O₄ core-shell hollow microspheres // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2013. Vol. 340. P. 70.
5. Bescher E., Sambol M., Rice E. K., Mackenzie J. D. Determination of water-to-cement ratio in freshly mixed rapid-setting calcium sulfoaluminate concrete using 2.45 GHz microwave radiation // *Cem. Concr. Res.* 2004. Vol. 34. P. 807.
6. Иноземцева О. А., Портнов С. А., Колесникова Т. А., Горин Д. А. Формирование и физико-химические свойства полиэлектролитных нанокompозитных капсул // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2, № 9–10. С. 68–80.



properties. Such structures act as important components of highly integrated devices in various fields of science and technology.

Key words: layer-by-layer assembly (LbL), polyelectrolytes, thin film structures, photovoltaic converters.

Технология полиионной сборки (layer-by-layer assembly, LbL) [1,2] – простой метод формирования композитных пленок контролируемой толщины на подложках различного размера и формы, позволяющий использовать широкий круг материалов и нанообъектов различной природы, что открывает возможности создания наноматериалов с заданными свойствами [3–10]. Технология Ленгмюра–Блоджетт (LB) – это еще один подход к созданию наноструктурированных пленок, который может быть совмещен с LbL методом [9, 11–14].



Одним из перспективных направлений применения многослойных структур является создание тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей (ФП) [12, 15–29]. В ряде работ технология LbL применяется для изготовления фотоактивных слоев солнечных батарей (СБ) [16–22, 30, 31]. Многослойные фотогенерирующие области ячеек состоят из проводящих полимеров, фуллеренов, фталоцианинов металлов [16–22, 31]. Некоторые используемые полиэлектролиты: PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(сти-

ролсульфонат) [16,23,28,29], РЗНТ (поли(3-гексилтиофен)) [16], PEI (полиэтиленимин) [17], PAA (полиакриловая кислота) [17], OEGDA (олигоэтиленгликольдикарбоновая кислота) [17], TPPAc (порфириновый краситель) [17], HB-CPE (сверхразветвленный проводящий полиэлектролит) [18], PPE (полифениленэтилен) [19], PАН (полиаллиламина гидрохлорид) [19], PSS (поли(стиролсульфонат) натрия) [19], PAN (полианилин) [22], Ru-PPV и Re-PPV (комплексы поли(р-фенилен)винилена соответственно с рутением и рением) [20,30] (таблица).

Характеристики тонкопленочных солнечных батарей

Источник	Структура	J_{SC} , мА/см ²	V_{OC} , В	FF	η , %
[10]	Ag/TCO/p-i-n α -Si:H/TCO	17.5	0.75	0.54	5.9
[12]	ITO/PEDOT:PSS/TDPTD:PCBM/ZnO/Al	4.3	0.75	0.09	1
[13]	ITO/PEDOT:PSS/PCPDTBT:PCBM/TiO _x / PEDOT:PSS/PЗНТ:PC ₇₀ BM/TiO _x /Al	7.8	1.24	0.67	6
[14]	TiO ₂ /TPPAc/(LPEI/PAA)/OEGDA/Au	0.1÷1.3			0.04÷0.66
[15]	FTO/Pt catalyst/(I ⁻ /I ₃ ⁻)/HB-CPE bilayers sensitized TiO ₂ /FTO	2.1÷4.1	0.42÷0.48	0.35÷0.51	0.33÷0.62
[16]	ITO/PPE-EDOT-SO ₃ ⁻ /C ₆₀ -NH ₃ ⁺) _n /LiF:Al ITO/PPE-SO ₃ ⁻ /C ₆₀ -NH ₃ ⁺) _n /LiF:Al, n=40-60	0.25÷0.5	0.2÷0.25	0.30÷0.31	0.01÷0.04
[18]	ITO/(Ru-PPV/SPAN) _n /Al ITO/(Re-PPV/SPAN) _n /Al n=40, 60	4.52 5.76	0.28 0.36	0.21 0.34	0.00026 0.00034
[20]	ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/PyF/Al	3	0.4		0.5
[21]	ITO/C60/ bathocuproine /FePc/Ag ITO/C60/ bathocuproine /NiPc/Ag ITO/C60/ bathocuproine /CuPc/Ag ITO/C60/ bathocuproine /ZnPc/Ag ITO/C60/ bathocuproine /H ₂ Pc/Ag	0.48 1.7 3.6 3.6 3.3	0.13 0.4 0.49 0.52 0.51	0.3 0.45 0.62 0.44 0.48	0.019 0.3 1.1 0.84 0.8
[24]	ITO/PEDOT/ZnPc/C ₆₀ /LiF/Al	0.34÷2.22	220÷600	0.29÷0.4	0.24
[25]	ITO/ZnPc/C60/	4.2	0.54	0.57	1.3
[43]	ITO/PEDOT:PSS/ ZnTBPC/C ₆₀ /LiF/Al	0.2	0.32	0.26	0.02

В технологии LbL в качестве одной из адсорбируемых компонент вместо органических молекул могут выступать наночастицы [4–6, 11, 22, 32–34], т.е. с помощью данного метода возможно создание нанокompозитных структур. В ФП находят применение тонкие композиты, содержащие наночастицы [22, 32] или углеродные нанотрубки в качестве контактов [35]. Для композитных фотопроводящих пленок ZnO/PAN/ZnO (размер частиц 20–25 нм) максимальное значение тока составило 0.6 мкА (при $\lambda = 350$ нм) [22].

Проводятся исследования комплексов полимеров [3–7, 10, 11, 36–43] в связи с наличием у них достаточно высокой проводимости и уникальных оптических и химических свойств. В работе [38] исследованы многослойные структуры на основе катионного и анионного полифосфазена, получены значения проводимости 10^{-10} – 10^{-7} См·см⁻¹. Тонкопленочные структуры (PEI/PAA)₂/(SWCNT+/SWCNT-)₁₀/(PEI/PAA) на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) характеризуются плотностью тока



$3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ при приложенном напряжении 0.5 V (out-of-plane) и $3.8\cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ при приложении 20 V (in-plane) [37].

Помимо ФП существуют другие устройства, в которых могут быть использованы созданные методом LbL тонкопленочные структуры на основе полиэлектролитов и наночастиц [3, 33, 44–65]. Так, в работе [3] описано создание устройств флеш-памяти на основе пленок $(\text{PAN/PSS/PAN/Au}_{\text{NP}})_n$ ($n=1\div 4$, соответствующие толщины $19\div 78.3 \text{ nm}$), сформированных методом LbL на кремниевых подложках, покрытых туннельно-тонким слоем ($0.9\div 1.9 \text{ nm}$) оксида гафния (HfO_2). В данном случае анионные наночастицы золота (Au_{NP}) размером 16 nm являются элементами хранения заряда, (PAN/PSS) слои играют роль диэлектрика.

В статье [44] разработан оптический датчик для литохоловой кислоты, основанный на многослойных пленках $(\text{PAN/s-}\beta\text{-CD})_n/\text{NR}$, где $s\text{-}\beta\text{-CD}$ – сульфированный β -циклодекстрин, NR – краситель нейтральный красный (чувствительный индикатор). Принцип работы основан на тушении флюоресценции комплекса $(s\text{-}\beta\text{-CD}/\text{NR})$. Еще один сенсор разработан авторами [45] и представляет собой датчик электрохимического обнаружения взрывчатых нитропроизводных ароматических соединений на основе структуры $(\text{SiO}_2/\text{PDDA})_n$. Электрохимические датчики (на основе PDDA и наночастиц Fe_3O_4) для определения концентрации перекиси водорода описаны в статье [46]. Сенсоры влажности также могут представлять собой ультратонкие пленки $(\text{PAN/PSS})_5/(\text{PAN/SPANI})_8$ [47]. В обзоре [48] описываются различные конфигурации газовых сенсоров на основе проводящих полимеров (таких как PANI, PPy, PEDOT). Авторы [49] создали газовый сенсор на основе многослойных пленок $(\text{PAN/PAA/TiO}_2/\text{PAA})_n$. Все представленные в работах [44–49] структуры сформированы с помощью LbL технологии.

В работе [50] описаны наноструктурированные электроды, модифицированные многослойными пленками (PANI/MTsPc) ($M - \text{Fe, Ni, Cu}$). Тонкопленочные покрытия на основе фталоцианинов формировали методом LbL и использовали для детектирования допамина (ДА).

С помощью технологии полиионной сборки авторами [51] создан тонкопленочный стабилизатор. На проводящих подложках формировали ультратонкие пленки $[\text{Au/MEA/PPy}/(\text{HDT/CdSe})_3]$, где MEA – меркаптоэтиламина гидрохлорид, HDT – триоктилфосфиноксид, CdSe – полупроводни-

ковые нанокристаллы CdSe ($20\text{--}40 \text{ nm}$). Путем изменения уровня легирования можно создавать несимметричный переход, изменяя напряжение стабилизации устройства.

В работе [52] методом LbL получены тонкопленочные транзисторы с высоколегированным органическим слоем, включающие затворный диэлектрик контролируемой толщины на основе слоев (PAN/PAA) и активный транзисторный слой PEDOT:PSS. Электрические характеристики зависят от внешнего напряжения на затворе и от числа слоев диэлектрика.

О. Кейр с соавторами [53] создали полиэлектролитный диод на основе двух ионных гелей (противоположно заряженные полиэлектролиты PSS/PDDA), демонстрирующий нелинейную ВАХ. Наблюдается тенденция увеличения тока при увеличении концентрации полиэлектролитов.

Авторами [54] описано формирование и диэлектрические свойства многослойного полиэлектролитного тонкопленочного резистора (на структуре Si-на-диэлектрике).

В работе [55] представлена высокоплотная литий-ионная аккумуляторная батарея, полученная LbL методом. Катод представляет собой самоорганизующиеся пленки $(\text{PDDA/GO/PEO})_{10}$ на подложке с ITO (GO – оксид графита), анод выполнен в виде проводов из Li. Вся конструкция погружена в раствор электролита гексафтороарсената (V) лития (LiAsF_6) в смеси метилформиата и этиленкарбоната.

Авторы [56, 57] описывают производство проводящей бумаги с помощью LbL технологии. Путем адсорбции частиц ITO на исходные древесные волокна на бумаге образуется проводящая сеть из наночастиц [56]. Для 10 нанесенных бислоев PSS/ITO значения продольной и поперечной проводимости составили $5.2\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ и $1.9\cdot 10^{-8} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно (нанесение бислоев увеличивает проводимость на 6 порядков) [56]. В работе [57] были получены нанокомпозитные покрытия на основе PEDOT-PSS и водной суспензии углеродных нанотрубок (CNT-PSS). Созданы бумажные листы с проводимостью $1\div 20 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [57].

Метод LbL применен в биологии для целей высокочувствительной иммунодиагностики – авторами [58] путем создания наноразмерных пленок антител на поверхности графита, модифицированного слоями полиэлектролитов. Показана возможность проведения иммуноанализа крупных антигенов (более 8.2 nm) на полученных аффинных покрытиях в формате подсчета еди-



нических молекул антигена, адсорбированных на полиэтиламинофосфазен (ПЭАФ).

Еще одно применение технологии LbL в биологии – создание пленок $(\text{PAA/PAN})_n$, которые эффективно предотвращают адсорбцию белка [59]. Предотвращение неспецифической адсорбции белка является важным для биомедицинских и биотехнических приложений, и полученные результаты [59] могут способствовать улучшению конструкций биоматериалов, устройств для разделения белков. В подобной работе Лихтер и Рубнер смогли придать пленкам (PAA/PAN) антимикробные свойства путем варьирования pH [60].

Стабильные супергидрофильные покрытия (контактный угол 0°) могут быть получены с помощью сформированных LbL методом пленок $(\text{PSS/TiO}_2)_n$ [61]. Гидрофильность увеличивается с нанесением количества бислоев. Доказана биосовместимость данных покрытий, что открывает применение в медицине (например, для имплантатов).

Метод LbL позволяет создать супергидрофобные просветляющие в ближнем ИК-диапазоне покрытия на основе пленок (PDDA/SiO_2) , обладающие одновременно свойством гидрофобности (контактный угол 154°) и просветления (коэффициент пропускания 98% в ИК-диапазоне, что на 5% больше, чем для стекла без покрытия) [62]. В работе [63] авторы, напротив, получили супергидрофильные просветляющие покрытия с использованием той же технологии. Найдена оптимальная структура – $(\text{PDDA/SiO}_2 - 30 \text{ нм})_8 / (\text{PDDA/SiO}_2 - 150 \text{ нм})_2 / (\text{PDDA/S} - 30 \text{ нм})_2$, для которой достигнуты максимальные значения коэффициента пропускания (97.1%) и времени растекания капли ($<0.5 \text{ с}$) [63].

В работе [64] описаны стойкие к деформации просветляющие покрытия из наночастиц SiO_2 и многослойных пленок (PDDA/PSS) , полученные с помощью LbL технологии на тонких гибких подложках. Показано увеличение пропускания от 93.5% (для чистой подложки) до 98.5%, при этом эффективный показатель преломления 1.26.

Авторы в работе [66] представляют высокоэффективные суперконденсаторы на основе электродов (диаметр 20 мм, толщина 100 мкм) из графена, модифицированных ионным жидким электролитом (1-этил-3-метилимидазолий бис(трифторметил сульфонил)имид). Устройство стабильно работает вплоть до 3.5 В, максимальная плотность энергии составляет 6.5 Вт·ч/кг с плотностью мощности 2.4 кВт/кг [66].

Таким образом, технология полиионной сборки позволяет создать композитные покрытия и

наноматериалы с заданными свойствами, которые могут найти применение в органических устройствах и их составляющих: светоизлучающие и выпрямляющие диоды [53], транзисторы [52], фото- и электрохромные дисплейные устройства, стабилитроны [51] и резисторы [54], всевозможные датчики [44–49], устройства флеш-памяти [3], аккумуляторы [55], конденсаторы [66], пленки для высокочувствительной иммунодиагностики [58], супергидрофильные биосовместимые покрытия [61], супергидрофобные и супергидрофильные просветляющие покрытия [62, 63], фотоэлектрические преобразователи [16–22, 30, 31], проводящая бумага [56,57].

Список литературы

1. Iler R. K. Multilayers of colloidal particles // J. Colloid Interface Sci. 1966. Vol. 21. P. 569–594.
2. Decher G., Hong J. D., Schmitt J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces // Thin Solid Films. 1992. Vol. 210–211, part 2. P. 831–835.
3. Lee J. -S., Cho J., Lee C., Kim I., Park J., Kim Y. -M., Shin H., Lee J., Caruso F. Layer-by-layer assembled charge-trap memory devices with adjustable electronic properties // Nature nanotechnology. 2007. Vol. 2. P. 790–795.
4. Paterno L. G., Soler M. A. G., Fonseca F. J., Sinnecker J. P., Sinnecker E. H.C.P., Lima E.C.D., Ba'o S. N., Novak M. A., Morais P. C. Layer-by-Layer Assembly of Bifunctional Nanofilms : Surface-Functionalized Maghemite Hosted in Polyaniline // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 5087–5095.
5. Liu Y., Wang A., Claus R. O. Layer-by-layer electrostatic self-assembly of nanoscale Fe_3O_4 particles and polyimide precursor on silicon and silica surfaces // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71, № 16. P. 2265–2267.
6. Kim Y. H., Park J., Yoo P. J., Hammond P. T. Selective Assembly of Colloidal Particles on a Nanostructured Template Coated with Polyelectrolyte Multilayers // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 4426–4430.
7. Palumbo M., Lee K. U., Ahn B. T. Electrical investigations of layer-by-layer films of carbon nanotubes // J. Phys. D : Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 3077–3085.
8. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposite // Science. 1997. Vol. 277. P. 1232–1237.
9. Khomutov G. B. Biomimetic Nanosystems and Novel Composite Nanobiomaterials // Biofizika. 2011. Vol. 56, № 5. P. 881–898.
10. Ariga K., Hill J. P., Ji Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. P. 2319–2340.
11. Pauly M., Pichon B. P., Albouy P.-A., Fleutot S., Leuvrey C., Trassin M., Gallani J.-L., Bégin-Colin S. Monolayer and multilayer assemblies of spherically and



- cubic-shaped iron oxide nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 16018–16027.
12. *Zhu J., Hsu C. M., Yu Z., Fan S., Cui Y.* Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning // *Nano Letters*. 2010. Vol. 6, № 9. P. 1979–1984.
 13. *Tao A. R., Huang J., Yang P.* Langmuir-Blodgett of Nanocrystals and Nanowires // *Acc. Chem. Res.* 2008. Vol. 41, № 12. P. 1662–1673.
 14. *Lvov Y., Essler F., Decher G.* Combination of Polycation/ Polyanion Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Transfer for the Construction of Superlattice Films // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 13773–13777.
 15. *Ko D. H., Tumbleston J. R., Zhang L., Williams S., DeSimone J. M., Lopez R., Samulski E. T.* Photonic Crystal Geometry for Organic Solar Cells // *Nano Letters*. 2009. Vol. 9, № 7. P. 2742–2746.
 16. *Kim J. Y., Lee K., Coates N. E., Moses D., Nguyen T. Q., Dante M., Heeger A. J.* Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing // *Science*. 2007. Vol. 317. P. 222–225.
 17. *Tokuhisa H., Hammond P. T.* Splid-State Photovoltaic Thin Films using TiO₂, Organic Dyes, and Layer-by-Layer Polyelectrolyte Nanocomposites // *Adv. Funct. Mater.* 2003. Vol. 13, № 11. P. 831–839.
 18. *Taranekar P., Qiao Q., Jiang H., Ghiviriga I., Schanze K. S., Reynolds J. R.* Hyperbranched Conjugated Polyelectrolyte Bilayers for Solar-Cell Applications // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 8958–8959.
 19. *Mwaura J. K., Pinto M. R., Witker D., Ananthkrishnan N., Schanze K. S., Reynolds J. R.* Photovoltaic Cells Based on Sequentially Adsorbed Multilayers of Conjugated Poly(*p*-phenylene ethynylene)s and a Water-Soluble Fullerene Derivative // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 22. P. 10119–10126.
 20. *Man K. Y. K., Wong H. L., Chan W. K., Kwong C. Y., Djurišić A. B.* Use of a Ruthenium-Containing Conjugated Polymer as a Photosensitizer in Photovoltaic Devices Fabricated by a Layer-by-Layer Deposition Process // *Langmuir*. 2006. Vol. 22, № 7. P. 3368–3375.
 21. *Chan W. K., Man K. Y. K., Cheng K. W., Wong H. L., Djurišić A. B.* Fabrication of Organic Photovoltaic Devices by the Layer-by-Layer Polyelectrolyte Deposition Method // *Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices*, 2004. P. 221–224.
 22. *Paul G. K., Bhaumika A., Patra A. S., Bera S. K.* Enhanced photo-electric response of ZnO/polyaniline layer-by-layer self-assembled films // *Materials Chemistry and Physics*. 2007. Vol. 106. P. 360–363.
 23. *Koeppe R., Sariciftci N. S., Troshin P. A.* Complexation of pyrrolidinofullerenes and zinc-phthalocyanine in a bilayer organic solar cell structure // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 244102.
 24. *Terao Y., Sasabe H., Adach C.* Correlation of hole mobility, exciton diffusion length and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 103515.
 25. *Huisman C. L., Goossens A., Schoonman J.* Photodoping of Zinc Phthalocyanine : Formation, Mobility, and Influence of Oxygen Radicals in Phthalocyanine-Based Solar Cells // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. P. 10578–10584.
 26. *Brutting W., Bronner M., Gotzenbrugger M.* Ambipolar Blends of Cu-Phthalocyanine and Fullerene: Charge Carrier Mobility, Electronic Structure and their Implications for Solar Cell Applications // *Macromol. Symp.* 2008. Vol. 268. P. 38–42.
 27. *Egginger M.* Zn-Phthalocyanine / C60 Solar Cells : Diplomarbeit zur Erlangung des akademischen Grades. Linz, 2005. 76 p.
 28. *Johneev B.* Chemical engineering of the electronic properties of ITO-organics interface in Phthalocyanine / C60-Fullerene organic solar cells : Inaugural-Dissertation to obtain the academic degree Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) submitted to the Department of Biology, Chemistry and Pharmacy of Freie Universität Berlin. 2005. 124 p.
 29. *Loi M. A., Denk P., Hoppe H.* Long-lived photoinduced charge separation for solar cell applications in phthalocyanine-fulleropyrrolidine dyad thin films // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 700–704.
 30. *Zhang X., Yan G., Ding H., Shan Y.* Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO₂ nanocomposite ultrathin films // *Materials Chemistry and Physics*. 2007. Vol. 102. P. 249–254.
 31. *Li G., Zhu R., Yang Y.* Polymer solar cells // *Nature photonics*. 2012. Vol. 6. P. 153–161.
 32. *Kim H. S., Sohn B. H., Lee W., Lee J. -K., Choi S. J., Kwon S. J.* Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 419. P. 173–177.
 33. *Zhang Q., Saraf L. V., Hua F.* Transparent thin-film transistor with self-assembled nanocrystals // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. P. 195204.
 34. *Alessio P., Rodriguez-Mendez M. L., De Saja Saez J. A.* Iron phthalocyanine in non-aqueous medium forming layer-by-layer films : growth mechanism, molecular architecture and applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 3972–3983.
 35. *Regan W., Byrnes S., Gannett W., Ergen O., Vazquez-Mena O., Wang F., Zettl A.* Screening-Engineered Field-Effect Solar Cells // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 4300–4304.
 36. *Lange U., Roznyatovskaya N. V., Mirsky V. M.* Conducting polymers in chemical sensors and arrays // *Analytica chimica acta*. 2008. Vol. 614. P. 1–26.
 37. *Daga V. K., Schwartz E. L., Chandler C. M.* Photoinduced Ordering of Block Copolymers // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 1153–1160.
 38. *Akgo Y., Hofmann C., Karatas Y., Cramer C., Wiemhöfer H.-D., Schönhoff M.* Conductivity Spectra of Polyphosphazene-Based Polyelectrolyte Multilayers // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111. P. 8532–8539.
 39. *Imre Á. W., Schönhoff M., Cramer C.* A conductivity study and calorimetric analysis of dried poly(sodium 4-styrene sulfonat)/poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolyte complexes // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. P. 134905.
 40. *Masuda K., Abe T., Bente H.* Fabrication and Conductive Properties of Multilayered Ultrathin Films Designed by Layer-by-Layer Assembly of Water-Soluble Fullerenes // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 16. P. 13472–1348.



41. *Crespilho F.N., Zucolotto V., Siqueira J.R., Carvalho A.J.F., Nart F.C., Oliveira Jr. O.N.* Using Electrochemical Data to Obtain Energy Diagrams for Layer-By-Layer Films from Metallic Phthalocyanines // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2006. Vol. 1. P. 151–159.
42. *Li L. S., Li A. D. Q.* Structure and electronic properties of self-assembled macrocycle and polymer multilayers // *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications.* Springer, 2002. P. 231–244.
43. *Dey S., Pal A. J.* Layer-by-Layer Electrostatic-Assembly: Magnetic-Field Assisted Ordering of Organic Molecules // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, № 22. P. 17139–17142.
44. *Yang Y., Yang X., Liu Y. -L., Liu Z.-M., Yang H.-F., Shen G.-L., Yu R.-Q.* Optical sensor for lithocholic acid based on multilayered assemblies from polyelectrolyte and cyclodextrin // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry.* 2005. Vol. 171. P. 137–144.
45. *Shi G., Qu Y., Zhai Y., Liu Y., Sun Z., Yang J., Jin L.* {MSU/PDDA}_n LBL assembled modified sensor for electrochemical detection of ultratrace explosive nitroaromatic compounds // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 1719–1724.
46. *Zhang L., Zhai Y., Gao N., Wen D., Dong S.* Sensing H₂O₂ with layer-by-layer assembled Fe₃O₄-PDDA nanocomposite film // *Electrochem. Comm.* 2008. Vol. 10. P. 1524–1526.
47. *Nohria R., Khillan R. K., Su Y., Dikshit R., Lvov Y., Varshramyan K.* Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly // *Sensors and Actuators B.* 2006. Vol. 114. P. 218–222.
48. *Bai H., Shi G.* Gas Sensors Based on Conducting Polymers // *Sensors.* 2007. Vol. 7. P. 267–307.
49. *Kim J. H., Kim S. H., Shiratori S.* Fabrication of nanoporous and hetero structure thin film via a layer-by-layer self assembly method for a gas sensor // *Sensors and Actuators B.* 2004. Vol. 102. P. 241–247.
50. *Zucolotto V., Ferreira M., Cordeiro M.R., Constantino C. J. L., Moreira W. C., Oliveira Jr. O. N.* Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications // *Sensors and Actuators B.* 2006. Vol. 113, № 2. P. 809–815.
51. *Cassagneau T., Mallouk T. E., Fendler J. H.* Layer-by-Layer Assembly of Thin Film Zener Diodes from Conducting Polymers and CdSe Nanoparticles // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, № 31. P. 7848–7859.
52. *Stricker J. T., Gudmundsdottir A. D., Smith A. P., Taylor B. E., Durstock M. F.* Fabrication of Organic Thin-Film Transistors Using Layer-by-Layer Assembly // *J. Phys. Chem. B.* 2007. Vol. 111. P. 6322–6326.
53. *Cayre O. J., Chang S. T., Velev O. D.* Polyelectrolyte Diode: Nonlinear Current Response of a Junction between Aqueous Ionic Gels // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 10801–10806.
54. *Neff P. A., Wunderlich B. K., Klitzing R., Bausch A. R.* Formation and Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers Studied by a Silicon-on-Insulator Based Thin Film Resistor // *Langmuir.* 2007. Vol. 23. P. 4048–4052.
55. *Cassagneau T., Fendler J. H.* High Density Rechargeable Lithium-Ion Batteries Self-Assembled from Graphite Oxide Nanoplatelets and Polyelectrolytes // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10, № 11. P. 877–881.
56. *Peng I C. Q., Thio Y. S., Gerhardt R. A. et al.* Conductive paper fabricated by layer-by-layer assembly of polyelectrolytes and ITO nanoparticles // *Nanotechnology.* 2008. Vol. 19. P. 505603.
57. *Agarwal M., Qi Xing, Shim B. S., Kotov N., Varshramyan K., Lvov Y.* Conductive paper from lignocellulose wood microfibers coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 215602.
58. *Евтушенко Е. Г., Курочкин И. Н., Донцова Е. А., Будаилов И. А., Еременко А. В., Головаченко В. А., Польшцев Д. Г., Тур Д. Р., Пергушов Д. В., Папков В. С., Зезин А. Б., Варфоломеев С. Д.* Наноразмерные пленки антител на основе полиэлектролитов для целей высокочувствительной иммунодиагностики // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2, № 1–2. С. 145–153.
59. *Tristan F., Palestino G., Menchaca J.-L., Pérez E., Atmani H., Cuisinier F., Ladam G.* Tunable Protein-Resistance of Polycation-Terminated Polyelectrolyte Multilayers // *Biomacromolecules.* 2009. Vol. 10, P. 2275–2283.
60. *Lichter J. A., Rubner M. F.* Polyelectrolyte multilayers with intrinsic antimicrobial functionality: the importance of mobile polycations // *Langmuir.* 2009. Vol. 25. P. 7686–94.
61. *Kommireddy D. S., Patel A. A., Shutava T. G., Mills D. K., Lvov Y. M.* Layer-by-Layer Assembly of TiO₂ Nanoparticles for Stable Hydrophilic Biocompatible Coatings // *J. Nanosci. Nanotech.* 2005. Vol. 5, № 7. P. 1081–1087.
62. *Zhang L., Li Y., Sun J., Shen J.* Layer-by-layer fabrication of broad-band superhydrophobic antireflection coatings in near-infrared region // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 319. P. 302–308.
63. *Liu X., He J.* Superhydrophilic and Antireflective Properties of Silica Nanoparticle Coatings Fabricated via Layer-by-Layer Assembly and Postcalcination // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113. P. 148–152.
64. *Wu Z., Walish J., Nolte A., Zhai L., Cohen R. E., Rubner M. F.* Deformable Antireflection Coatings from Polymer and Nanoparticle Multilayers // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 2699–2702.
65. *Cassagneau T. P., Fendler J. H.* Electron transfer and charge storage in ultrathin films layer-by-layer self-assembled from polyelectrolytes, nanoparticles and nanoplatelets // *Electrochemistry of Nanomaterials / ed. G. Hodes. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. Chap. 9. P. 247–286.*
66. *Kim T. Y., Lee H. W., Stoller M., Dreyer D.R., Bielawski C. W., Ruoff R. S., Suh K. S.* High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. P. 436.

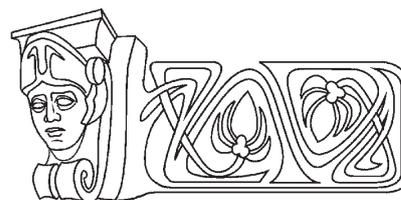


УДК 677.4; 617-089.844

КОМПОЗИТНЫЕ НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВКЛЮЧЕНИЕМ МИКРОЧАСТИЦ ДЛЯ НУЖД РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

А. Н. Северюхина, Ю. И. Свенская, Д. А. Горин

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



Тканеинженерные конструкции и композитные нетканые материалы с медицинскими добавками и биологически активными веществами широко применяются в современной регенеративной медицине. Проблема заключается в том, что большинство используемых медикаментов цитотоксичны. В связи с этим встает вопрос точной доставки лекарств к пораженным участкам. Для решения этой задачи предложен полимерный нановолокнистый материал, полученный методом электроформования, с включением микроструктур ядро–оболочка. Такой материал позволяет обеспечить контролируемый выход инкапсулируемого вещества одновременно с возможностью роста клеток на его поверхности. **Ключевые слова:** структуры ядро–оболочка, нетканые материалы, метод электроформования.

Composite Nonwoven Materials with Microparticles for Regenerative Surgery

A. N. Severyukhina, Yu. I. Svenskaya, D. A. Gorin

Composite nonwoven materials with different medical supplements are widely used for regenerative surgery. Majority of these medicines are cytotoxic, therefore precise drug delivery is necessary to decrease toxic effects. We propose novel polymer nanofibrous material impregnated by core–shell microstructures that can provide targeted and controllable release of encapsulated drugs. This biodegradable scaffold system was fabricated using mixing of calcium carbonate microparticles with chitosan solutions followed by electrospinning method.

Key words: core–shell structures, nonwoven materials, electrospinning.

Введение

В последнее время все больший интерес вызывают такие объекты, как нановолокна. Благодаря малым размерам волокон материалы на их основе характеризуются целым рядом уникальных свойств [1]. Одновременно с уменьшением диаметра волокна механические свойства материалов, в том числе модули упругости, пределы прочности на разрыв, изгиб и сжатие, возрастают и достигают теоретического предела при достижении наноразмерного уровня. Среди востребованных свойств материалов из нановолокон наиболее важными являются: сверхэффективные фильтрующие и антибактериальные свойства, достигаемые за счет субмикронного размера пор в материале, высокая воздухо- и паропроницаемость благодаря высокой

пористости (свыше 95%), а также биосовместимость и биodeградируемость при использовании биополимеров в качестве сырья, что особенно важно для материалов медицинского назначения.

Методы и материалы

Существует большое количество методик создания полимерных нановолокон: механическое вытягивание [2], темплатный метод [3, 4], метод фазового разделения [5], самоорганизации [6] и т.д. Однако наиболее эффективной технологией получения таких волокон является метод электроформования [7].

Электроформование волокон (электропрядение, электроспиннинг) – это процесс производства микро- и нановолокон произвольной длины из полимерных растворов и расплавов под действием электрического поля [8, 9].

Для осуществления процесса электроформования необходимы три базовых компонента: источник высокого напряжения, капиллярная трубка и коллектор с высокой электрической проводимостью [1, 10]. На рис. 1 изображена типичная для процесса электроформования схема установки. Постоянный электрический ток напряжением 10–100 кВ прикладывается к раствору или расплаву полимера, который при помощи дозатора подается через капилляр. В результате кулоновского электростатического взаимодействия происходит вытягивание раствора полимера в тонкую струю. Полученные струи отвердевают за счет испарения растворителя или в результате охлаждения, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала.

Результаты

В данной работе с помощью метода электроформования было получено два вида образцов наноструктурированного нетканого материала: на основе поливинилового спирта (ПВС, с молекулярной массой 130 кДа) и хитозана (с

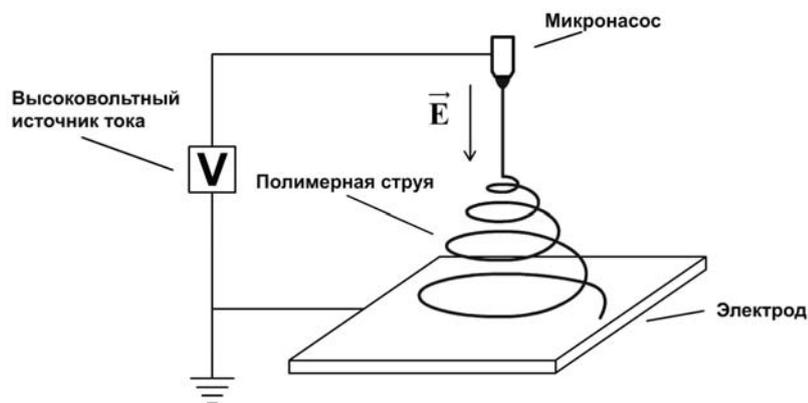


Рис. 1. Схема опыта по электроформованию

молекулярной массой 38 кДа) с включением ядер карбоната кальция диаметром 1.2–1.6 мкм. Микрочастицы карбоната кальция, использованные в качестве ядер, были изготовлены методом кристаллизации из растворов солей карбоната натрия и хлорида кальция, после чего на них методом последовательной адсорбции противо-

положно заряженных полиэлектролитов формировались оболочки [11,12].

Структура полученных образцов была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Материал характеризуется средним диаметром волокон 500 нм и наличием ядер, встроенных в волокнистую сетку.

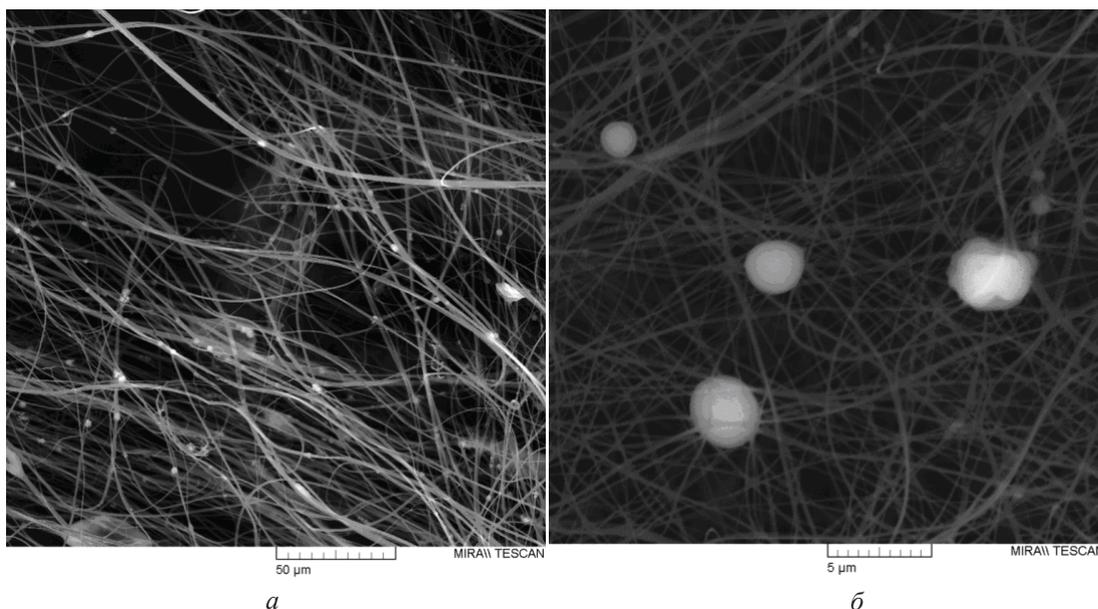


Рис. 2. Микрофотография нетканого материала с включением микрочастиц карбоната кальция: а – материал на основе ПВС, б – на основе хитозана

Заклучение

Таким образом, была разработана технология создания композитных нановолокнистых материалов с включением неорганических частиц в структуру волокна. Использование биodeградируемых и биосовместимых полимеров делает возможным применение таких материалов в биомедицинских приложениях, а включение микрочастиц придает материалу дополнительные функции.

В дальнейшем предполагается использование в композитном материале микроконтейнеров из микрочастиц карбоната кальция с добавлением красителя «Фотосенс» (ГНЦ «НИОПИК», г. Москва, Россия) и проведение исследований *in vitro* на биосовместимость.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-33088 мол_a_вед).



Список литературы

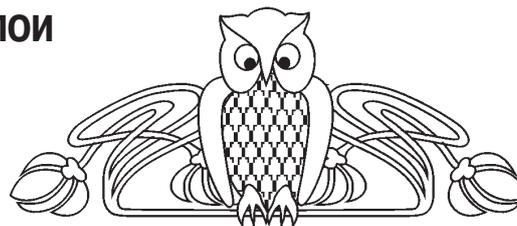
1. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2003. Vol. 63. P. 2223–2253.
2. Ondarcuhu T., Joachim C. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns // *Europhys Lett*. 1998. Vol. 42, № 2. P. 215–220.
3. Feng L., Li S., Li H., Zhai J., Song Y., Jiang L., Zhu D. Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers // *Angew Chem. Intern. Ed. Engl.* 2002. Vol. 41, № 7. P. 1221–1223.
4. Martin C. R. Membrane-based synthesis of nanomaterials // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. P. 1739–1746.
5. Ma P. X., Zhang R. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix // *J. Biomed Mat. Res.* 1999. Vol. 46. P. 60–72.
6. Liu G. J., Ding J. F., Qiao L. J., Guo A., Dymov B. P., Gleeson J. T., Hashimoto T., Saijo K. Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) nanofibers-Preparation, characterization, and liquid crystalline properties // *Chem-A European J*. 1999. Vol. 5. P. 2740–2749.
7. Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart M., Greiner A., Wendorff J. H. Nanostructured Fibers via Electrospinning // *Advanced Materials*. 2001. Vol. 13, № 1. P. 70–72.
8. Deitzel J. M., Kleinmeyer J., Hirvonen J. K. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 8163–8170.
9. Fong H., Reneker D. H. Electrospinning and formation of nanofibers // *Structure formation in polymeric fibers / ed. D. R. Salem. Munich : Hanser, 2001. P. 225–246.*
10. Reneker D. H., Yarin A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers // *Polymer*. 2008. Vol. 49. P. 2387–2425.
11. Svenskaya Yu. I. Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers : technology, properties, applications // *Proc. of III Intern. Workshop. Saratov, 2011.*
12. Volodkin D. V., Petrov A. I., Prevot M., Sukhorukov G. B. Matrix polyelectrolyte microcapsules : New system for macromolecule encapsulation // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 3398–3406.

УДК 538.9; 544.7

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ЛЕНГМЮРОВСКИЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК

С. А. Климова, О. А. Иноземцева, С. В. Герман,
Т. С. Скосырева, А. Д. Пеганов

Саратовский государственный университет
E-mail: klimovasa@info.sgu.ru



Представлено описание современного состояния исследований в области формирования наноструктурированных композитных материалов на основе полимеров, а именно молекулярных щеток. Проведенные в работе экспериментальные исследования позволяют заключить, что эффективное включение наночастиц магнетита в монослой браш-полимера с разной длиной боковых цепей происходит в случае гидрофобных наночастиц магнетита при одновременном нанесении аликвоты полимера и наночастиц на поверхность водной субфазы по технологии Ленгмюра–Блоджетт. **Ключевые слова:** технология Ленгмюра–Блоджетт, браш-полимер, гидрофобные и гидрофильные наночастицы магнетита.

Nanocomposite Langmuir Layers Based on Molecular Brushes

S. A. Klimova, O. A. Inozemtseva, S. V. German,
T. S. Scosyeva, A. D. Peganov

The current state of producing of nanostructured composite materials based on polymers like molecular brushes was described. Experimental results established that using hydrophobic nanoparticles allows to effectively integrate the nanoparticles into the brush polymer monolayer with different length of the side chains. In this case for composite monolayer formation we need to spread an aliquot of the polymer and nanoparticles simultaneously on the surface of the water subphase using Langmuir–Blodgett technique.

Key words: Langmuir–Blodgett technique, brush-polymer, hydrophobic and hydrophilic nanoparticles of magnetite.

Одним из наиболее перспективных компонентов для формирования различных поверхностных слоев, обладающих чувствительным откликом на изменение внешних условий, являются привитые сополимеры (браш-полимеры) благодаря своей сложной архитектуре. Природа боковых цепей в структуре этих полимеров позволяет придавать им различные практически важные свойства (растворимость в широком ряду растворителей, полиэлектролитные свойства, нелинейные оптические свойства, термо- и pH-чувствительность и др.), что привело к созданию так называемых «умных» полимеров, изменяющих конформацию при изменении внешних условий [1–3].

Функциональные покрытия на основе браш-полимеров, чувствительные к различным факторам (электромагнитное излучение, pH, температура и др.), получают с использованием подходов физической адсорбции, хемосорбции



с образованием ковалентных связей между полимером и поверхностью, *in situ* полимеризации мономеров на поверхности. По сравнению с указанными подходами технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) позволяет в значительно лучшей степени контролировать внутреннюю структуру осажденного слоя и обеспечивает воспроизводимую толщину покрытия [4]. Так, например, были получены и исследованы монослой и покрытия на основе различных сополимеров, обладающих полиэлектролитными свойствами [5,6]. Однако, с другой стороны, формирование нанокомпозитов на основе браш-полимеров и наночастиц очень актуально благодаря функциональности подобных нанокомпозитов [7]. Свойства привитых сополимеров на поверхности или границе раздела, а также их взаимодействие с коллоидными системами были подробно рассмотрены в обзоре [8].

Существуют два основных подхода к реализации данных систем, которые заключаются в: 1) инкорпорировании наночастиц в слой полимера, включая синтез наночастиц непосредственно в матрице браш-полимера [9]; 2) поверхностной модификации наночастиц браш-полимером для придания новых функциональных свойств [10]. Кроме того, авторами статьи [11] были рассмотрены различные подходы к инкапсуляции магнитных коллоидов в функциональную полимерную оболочку.

На примере гидрофобных наночастиц магнетита, поверхность которых была модифицирована браш-полимером, были исследованы процессы самоорганизации и показано, что структура полимера оказывает влияние на вид организованных наноструктур [12]. Авторами статьи [13] было показано, что поведение наночастиц магнетита, функционализированных браш-полимером, на границе раздела воздух/вода существенно изменяется в точках ниже и выше критической температуры растворения благодаря конформационным изменениям макромолекул сополимера вследствие изменения температуры или ионной силы водной субфазы.

Для формирования тонких наноразмерных пленок на основе неорганических наноматериалов, а также гибридных структур органической и неорганической природы применяют множество подходов [14]. Технология ЛБ успешно использовалась для получения различных наночастиц полупроводниковых материалов [15] и ферроэлектриков [16]. Металлосодержащие наночастицы в пленках Ленгмюра–Блоджетт [17] являются еще одним типом перспективных материалов с нео-

бычной архитектурой. Для получения регулярных ансамблей по типу организованных в мультислоях пленок Ленгмюра–Блоджетт используют электростатические взаимодействия между заряженными наночастицами, диспергированными в субфазе и заряженными монослоями на поверхности воды [18, 19].

В случае нанокомпозитных систем условия получения (технология), режимы и характер внешних воздействий существенно влияют на конформацию молекул полимера и состав нанообъектов, толщину и шероховатость покрытия в целом [20].

В данной работе исследована возможность создания нанокомпозитных слоев на основе браш-полимера и наночастиц магнетита с использованием двух подходов:

1) адсорбции наночастиц из водной субфазы в монослой (для гидрофильных наночастиц);

2) включением наночастиц в монослой при совместном нанесении с полимером на поверхность водной субфазы (для гидрофобных наночастиц магнетита). В данном случае использование браш-полимера позволяет управляемо изменять конформацию и обеспечивать функциональность и чувствительность к изменению внешних воздействий. А присутствие наночастиц магнетита в монослое не только придает композиту на основе браш-полимера электрофизические и магнитные свойства, но и является элементом, посредством которого планируется управляемо воздействовать на конформацию браш-полимера, а следовательно, на структуру и свойства самого покрытия.

В результате проведенного исследования было показано, что эффективное включение наночастиц магнетита в монослой браш-полимера происходит в случае гидрофобных наночастиц при одновременном нанесении аликвоты полимера и наночастиц на поверхность водной субфазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-31533-мол-а).

Список литературы

1. *Advincula R. C., Brittain W. J., Caster K. C., Ruhe J.* Polymer Brushes. Synthesis, Characterization, Applications. Wiley-VCH ; Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. 471 с.
2. *Leea H., Pietrasik J., Sheikoc S. S., Matyjaszewskid K.* Stimuli-responsive molecular brushes // Progress in Polymer Science. 2010. Vol. 35. P. 24–44.
3. *Kumar S., Dory Y. L., Lepage M., Zhao Y.* Surface-Grafted Stimuli-Responsive Block Copolymer Brushes for the Thermo-, Photo- and pH-Sensitive Release of



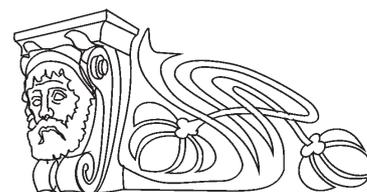
- Dye Molecules // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, № 18. P. 7385–7393.
- Арсланов В. В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра–Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. С. 3–42.
- Ahrens H., Förster S., Helm C. A. Polyelectrolyte Brushes Grafted to the Air/Water Interface // *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. P. 8447–8452.
- Ahrens H., Papastavrou G., Helm C. A. Characterizing the phases of Langmuir monolayers of cylindrical brushes with x-ray reflectivity and diffraction // *J. Phys. Condens. Matter*. 2005. Vol. 17. P. 685–701.
- Luzinov I., Minko S., Tsukruk V. V. Responsive brush layers : from tailored gradients to reversibly assembled Nanoparticles // *Soft Matter*. 2008. Vol. 4. P. 714–725.
- Currie E. P. K., Norde W., Cohen M. A. Stuart Tethered polymer chains : surface chemistry and their impact on colloidal and surface properties // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 100–102. P. 205–265.
- Liu Z., Pappacena K., Cerise J., Kim J., Durning C. J., O'Shaughnessy B., Levicky R. Organization of Nanoparticles on Soft Polymer Surfaces // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2, № 3. P. 219–224.
- Zhao B., Zhu L. Mixed Polymer Brush-Grafted Particles : A New Class of Environmentally Responsive Nanostructured Materials // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42, № 24. P. 9369–9383.
- Pyun J. Nanocomposite Materials from Functional Polymers and Magnetic Colloids // *Polymer Reviews*. 2007. Vol. 47. P. 231–263.
- Jiao Y., Akcora P. Assembly of Polymer-Grafted Magnetic Nanoparticles in Polymer Melts // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, № 8. P. 3463–3470.
- Stefaniu C., Chanana M., Ahrens H., Wang D., Brezesinski G., Moehwald H. Conformational induced behavior of copolymer-capped magnetite nanoparticles at the air/water interface // *Soft. Matter*. 2011. Vol. 7. P. 4267–4275.
- Manne S., Aksay I. A. Thin films and nanolaminates incorporating organic/inorganic interfaces // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 1997. Vol. 2. P. 358–364.
- Tian Y., Fendler J. H. Langmuir–Blodgett film formation from fluorescence-activated, surfactant-capped, size-selected CdS nanoparticles spread on water surfaces // *Chem. Mater*. 1996. Vol. 8. P. 969–974.
- Kotov N. A., Zavala G., Fendler J. H. Langmuir–Blodgett films prepared from ferroelectric lead zirconium titanate particles // *J. Phys. Chem*. 1995. Vol. 99. P. 12375–12378.
- Fendler J. H. Nanoparticles at air/water interfaces // *Curr. Opin. Colloid Interface Science*. 1996. Vol. 1. P. 202–207.
- Shin H., Collins R. J., De Guire M. R., Heuera A. H., Sukenik C.N. Synthesis and characterization of TiO₂ thin films on organic self-assembled monolayers. Part I. Film formation from aqueous solutions // *J. Mater. Res*. 1995. Vol. 10, iss. 3. P. 692–698.
- Liu Y., Wang A., Claus R. J. Molecular Self-Assembly of TiO₂ / Polymer Nanocomposite Films // *Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101, № 8. P. 1385–1388.
- Minko S. Responsive Polymer Brushes // *J. Macromolecular Science. Part C : Polymer Reviews*. 2006. Vol. 46. P. 397–420.

УДК 620.3

ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ КАК ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МОЛЕКУЛ

С. В. Стецюра, М. С. Буланов, И. В. Маляр

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



Проведен обзор отечественных и зарубежных научных статей, посвященных созданию гибридных структур и наиболее распространенным методам влияния на структуру, состав и свойства органических покрытий. Показано, что классификация методов воздействия и модификации на химические и физические методы достаточно условна и во многом объясняется электрическими взаимодействиями, возникающими как при приложении внешних электрических полей, так и на уровне молекул и их фрагментов, т.е. на уровне внутренних электрических полей, существующих в полиэлектrolитном растворе и на границах фаз. На примерах показана эффективность применения комплексных методов модификации потенциала поверхности и перспективы их применения.

Ключевые слова: технология гибридных структур, органические структурированные слои, потенциал поверхности, химические и физические факторы, внешние и внутренние электрические поля, полиэлектrolиты.

The Impact of External and Internal Electrostatic Fields on Formation of Polyelectrolyte Molecules Coatings

S. V. Stetsyura, M. S. Bulanov, I. V. Malyar

The review of scientific articles devoted to preparation of hybrid structures and widespread methods of impact on structure, composition



and organic coating properties was carried out. It was demonstrated that difference between chemical and physical methods to modify and to impact is relative due to similar electrostatic interaction under applied external electric fields as well as between molecules and their fragments, i.e. there are internal electric fields in polyelectrolyte's solution and at interfaces. The efficiency of complex methods of surface potential modification as well as their prospects were shown by examples.

Key words: hybrid structures technology, organic structured layers, surface potential, chemical and physical factors, external and internal electrostatic fields, polyelectrolytes.

Введение

В настоящее время ведутся активные исследования в области создания гибридных структур, представляющих собой композиционный материал на основе полимерной матрицы с наночастицами различного функционального назначения, либо слоистые композиты «полупроводниковая подложка – полимерный наноразмерный слой» [1–6]. Практическая реализация и применение структур «полупроводниковая подложка – органическое металлоструктурированное покрытие» прослеживается по патентам РФ последних лет [7–9].

В связи с этим весьма актуальна разработка новых базовых решений создания гибридных структур с использованием полимерных композиционных материалов, что требует фундаментальных исследований процессов и явлений, влияющих на результаты синтеза и позволяющих управлять параметрами указанных структур как при изготовлении, так и в процессе эксплуатации.

Одним из современных, развивающихся способов создания гибридных структур является адсорбция полимеров, имеющих эффективный заряд в растворе (полиэлектролитов), на заряженные поверхности и границы раздела. Ключевыми проблемами технологии здесь являются процессы, происходящие на границах раздела в многофазных системах, включая вопросы самоорганизации, формирования реальной структуры гибридных структур и управления ею при помощи внешних воздействий [10–12]. Эти вопросы сегодня определяют прогресс во всех актуальных направлениях физического материаловедения, включая проблемы разработки метаматериалов и фотонных кристаллов.

Наиболее распространенные методы влияния на структуру, состав и свойства органических, многокомпонентных полиэлектролитных покрытий можно условно разделить на две группы – химические и физические. Причем сущность химических факторов воздействия во многом

объясняется электрическими взаимодействиями на уровне молекул и их фрагментов, т.е. внутренними электрическими полями, существующими в полиэлектролитном растворе.

1. Химические методы модификации потенциала поверхности

К химическим методам относятся изменения рН и ионной силы раствора, а также концентрации, что приводит к изменению зарядового состояния полиэлектролитных молекул и наночастиц, находящихся в растворе. Это, в свою очередь, изменяет конформацию полиэлектролитных молекул в растворе за счет изменения взаимодействия между отдельными фрагментами молекулы и, как следствие, изменяет взаимодействие между молекулами в формируемом на подложке слое и между слоем и молекулами на поверхности подложки. Так, например, рост концентрации соли или рН среды приводит к уменьшению диаметра клубка молекулы, причем адсорбция молекул с большим диаметром клубка приводит к меньшей поверхностной плотности покрытия (г/м^2), чем адсорбция молекул с малым диаметром [13].

Также к химическим методам изменения структуры и параметров формируемого покрытия можно отнести химическую обработку подложки или нанесение интерфейсного слоя, что способствует лучшему закреплению органических молекул и формированию более однородного слоя.

Так, в статье [14] изучалась возможность получения супергидрофобной поверхности образца. Гидрофобизация поверхности в процессе ее модификации означает, что при этом изменяется потенциал модифицируемой поверхности. Изменение поверхностного потенциала проводящей подложки с покрытием на основе индийоловянных оксидов (ITO) достигалось путём послойного осаждения полимеров, таких как полидиаллилдиметиламмонийхлорид (PDDA) и полистиролсульфонат (PSS), с последующим осаждением ионов Ag из раствора солей AgNO_3 и NaNO_3 . СЭМ исследование морфологии поверхности образцов с нанесенными частицами Ag как предварительно модифицированной слоем полиэлектролитов, так и «чистой» подложки с ITO при разном времени нанесения частиц Ag и при различных постоянных отрицательных смещениях напряжения на проводящей подложке, показало возможность значительного изменения поверхностного потенциала и гидрофобности поверхности полученной структуры.



Исследования, проводимые в Саратовском государственном университете [3, 15–17], показали, что с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт можно создавать различные микронные и наноразмерные металлосодержащие структуры на поверхности твердых подложек: дендриты с ветвями до третьего порядка, кластеры различных размеров и скопления кластеров, причем возможен контроль формы, структуры и размеров в зависимости от различных технологических параметров процесса [18]. Наличие металлизированных кластеров на поверхности полупроводника существенно меняет поверхностный потенциал в местах своей локализации. Напряженность создаваемых с помощью ПЛБ на поверхности планарных подложек локальных электрических полей зависит от рельефа поверхности и может достигать 50 кВ/см. Полученные структуры также имеют особенности интегральных оптических и электрофизических свойств, интересных для дальнейшего изучения и применения [19].

Адсорбция полиэлектролитных молекул на заряженную поверхность обусловлена как специфическими химическими, так и электростатическими силами. В теоретических работах [20] рассматривалось влияние плотности поверхностного заряда подложки на толщину адсорбированного слоя полиэлектролита. Теоретическая зависимость толщины адсорбируемого слоя от поверхностной плотности заряда была предложена в [21]. Но в этой работе не предлагались и, тем более, не проверялись на практике методы управления поверхностной плотностью заряда подложки в процессе адсорбции.

2. Физические методы модификации потенциала поверхности

К физическим методам относится управление структурой и составом формирующихся многокомпонентных материалов с помощью внешних воздействий, среди которых распространены такие, как *электрическое поле* и *освещение*.

Приложение электрического поля по нормали к поверхности приводит к изменению электростатического поверхностного потенциала φ_s . На этом принципе основывается работа всех структур «металл – диэлектрик – полупроводник» (МДП) [22]. Приложение *электрического поля* по нормали к поверхности раздела «подложка – полиэлектролит» рассматривается в достаточно большом количестве работ. В процессе электролиза воды и водных сред при потенциа-

лах, превышающих потенциал разложения воды (1.23 В), возможно протекание электрохимических и химических реакций на аноде и катоде. Образовавшиеся таким образом валентно-ненасыщенные частицы (радикалы) обладают повышенной реакционной способностью [23]. Подобная электрохимическая активация водных растворов может влиять на качество ленгмюровского слоя и вероятность присоединения ионов металла.

В статьях [24, 25] предложен метод формирования фотонных кристаллов, основанный на конвекционном осаждении коллоидных частиц на вертикально расположенные подложки в присутствии постоянного электрического поля, направленного перпендикулярно образующейся пленке, и переменного электрического поля в плоскости подложки. Исследуемые образцы представляли собой пленки коллоидных кристаллов, состоящие из полистирольных микросфер (диаметр 530 ± 25 нм) на проводящей стеклянной подложке с проводящим покрытием $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)_x$. Пленки фотонных кристаллов получали как методом вертикального осаждения с приложением постоянного электрического поля перпендикулярно подложке ($E = 0.25$ В/см), так и методом, отличающимся дополнительным приложением переменного электрического поля в плоскости подложки ($E_k = 0.5$ В/см с частотой 2 Гц). Было показано, что предложенный подход позволяет уменьшить мозаичность структуры и количество дефектов упаковки коллоидных частиц и увеличить размер образуемых «доменов». Улучшение качества формирующейся структуры приводит к увеличению интенсивности отражения света в области стоп-зоны (111) фотонного кристалла на 4%. Полученные пленки коллоидных кристаллов могут быть использованы для формирования высококачественных инвертированных структур на их основе. При этом необходимо отметить, что в указанной работе продольное электрическое поле приложено к относительно подвижному адсорбированному слою, что и обеспечивает описанный результат. Действие на адсорбцию и кристаллическое совершенство органических слоев продольного электрического поля, приложенного к полупроводниковой подложке, авторами статьи не обнаружено.

Как правило, экспериментаторы сочетают приложение электрического поля с изменением ионной силы раствора или его pH, причем действие химических и физических факторов одинаково значимо. Это дает основание выделить третью группу методов.



3. Комплексные методы модификации потенциала поверхности

В качестве примера можно привести работу [26], в которой рассматривается влияние присутствия положительных ионов Cu , являющихся катализатором клик-реакции, на нейтрализацию поверхностного потенциала уже осажденного полимерного покрытия, что уменьшает силы отталкивания полимерных звеньев. Используя исследование изменения сдвига резонансной частоты кварцевой подложки при одновременном циклическом изменении потенциала от -350 до

$+600$ мВ со скоростью 50 мВ/с, G. Rydzek с соавторами установили, что при отсутствии ионов Cu в растворе увеличение толщины со временем первоначально нанесенного покрытия не наблюдается. При наличии ионов Cu в растворе полиэлектролита происходит увеличение резонансной частоты кварцевых весов, что говорит о непрерывном осаждении полимерных звеньев на поверхность подложки и об увеличении толщины полимерной пленки. Также показано, что скорость нарастания полимерного покрытия увеличивается с увеличением концентрации ионов Cu (рис. 1).

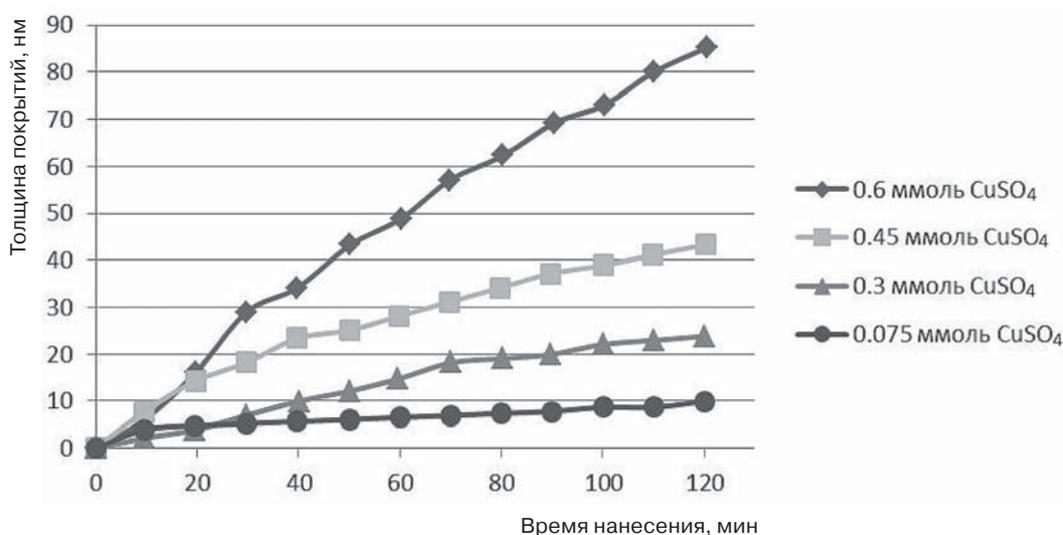


Рис. 1. Изменение толщины полимерной пленки PAA/PEI в процессе нанесения покрытия при различной концентрации ионов Cu в растворе (от 0.075 до 0.6 ммоль раствора CuSO_4). Скорость увеличения толщины покрытия прямо пропорционально зависит от концентрации ионов Cu

В статье [27] для модификации потенциала адсорбируемых углеродных нанотрубок используется хитозан. Авторами проведено исследование влияния потенциала наноконкомпозитов хитозана и углеродных трубок, модифицированных полимерами PSS и PEI , на их агрегацию при адсорбции на поверхности. Выявлено, что для успешного катодного осаждения наноконкомпозитов на основе PEI необходимо применение комплексов « PEI – ионы металлов», таких как Ag^+ , Mn^{2+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Эффективность данной модификации достигалась только в присутствии внешнего электрического поля. Необходимое напряжение смещения для нанесения наноконкомпозитов на подложку в проведенных экспериментах составляло 10 – 30 В при времени нанесения 1 – 10 минут.

В работе [28] исследовалось влияние внешнего поля на увеличение скорости адсорбции полимерных покрытий.

В качестве подложки использовали ITO -слой, выступающий в качестве катода. При осаждении на него PEI варьировали рН от 4 до 10 . Расстояние между электродами 3 см, напряжение смещения варьировали от 0.5 до 4 В. Рис. 2 демонстрирует результаты совместного воздействия химических и физических факторов на эффективность адсорбции. При приложении потенциала 1 В и при рН = 4.5 наблюдается наибольшая скорость осаждения слоя. Наблюдаемое немонотонное изменение толщины пленки в зависимости от рН и напряжения было объяснено авторами гидролизом воды вблизи анода и, как следствие, увеличением концентрации отрицательных ионов вблизи электрода. Исследование влияния условий получения осажденных слоев PEI и PAA позволило получать полимерные пленки заданной толщины путём варьирования рН, напряжения смещения, приложенного перпендикулярно подложке, и времени осаждения (см. рис. 2).

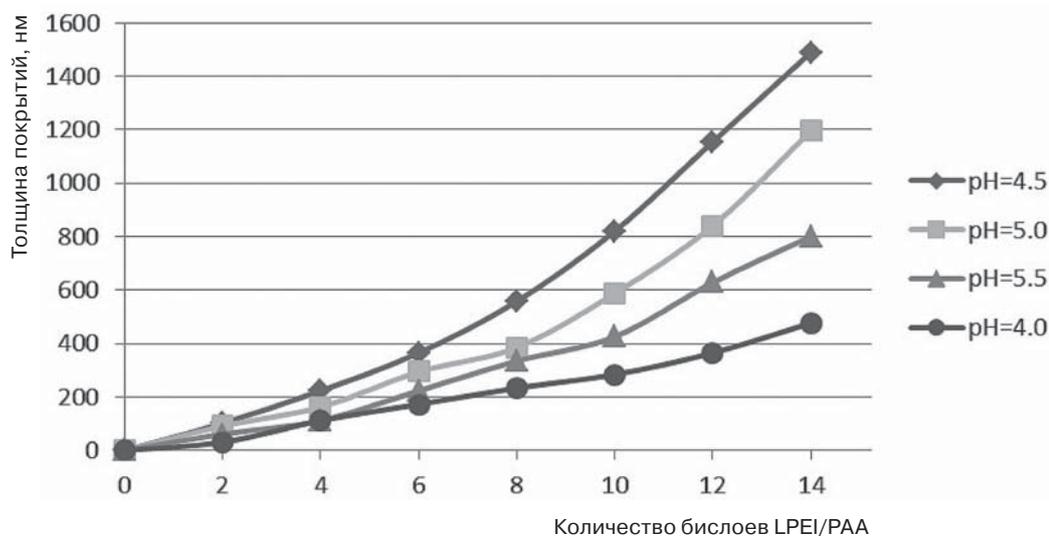


Рис. 2. Эллипсометрическое исследование изменения толщины пленки при увеличении количества бислоев *LPEI/PAA* при различных значениях pH среды. Сборка проводилась при приложении электрического потенциала 1.0 В. Наибольшая скорость нанесения наблюдалась при pH = 4.5

Заключение

Таким образом, большинство экспериментаторов сочетают физические и химические способы управления свойствами гибридных структур, например, сочетают приложение нормального к поверхности электрического поля с изменением ионной силы раствора или его pH. Но при этом воздействие на процесс и результат адсорбции результирующего электрического поля, являющегося комбинацией внешних и внутренних электрических полей, как правило, не рассматривается.

В Саратовском государственном университете уже более 20 лет разрабатываются и совершенствуются методики получения и исследования гибридных материалов, многослойных структур и композитов с включениями полупроводниковых и металлических частиц, в том числе с микро- и нанометровой топологией [29–34]. В последнее десятилетие авторами статьи активно разрабатывались технологии [2–5,12] и методы исследования [4, 10, 34–36] моно- и мультислойных наноструктурированных органических и гибридных покрытий. Проводимые исследования позволили не только изучить особенности технологий Ленгмюра–Блоджетт и полиионной сборки, процессы преципитации в твердых ограниченных растворах, позволяющие описать и прогнозировать свойства фоточувствительных гетерофазных полупроводников [31, 34, 37], но и разработать собственные методики исследования материалов такого рода [4, 34, 38]. Новизна разрабатываемых методик заключается в учете влияния на процесс

адсорбции как внешних, так и внутренних электрических полей, приложенных (формируемых) не только перпендикулярно границе раздела «подложка – электролит», но и в плоскости полупроводниковой подложки. Управляемость процесса зависит от применяемых методов подготовки поверхности подложки, призванных обеспечить заданный исходный поверхностный потенциал, а также от материала подложки. Применяемое в процессе адсорбции электромагнитное излучение оптического диапазона определенной интенсивности и диапазона длин волн способствует конформационной перестройке адсорбированных молекул монослоя [12], улучшая степень объемной упорядоченности молекул и морфологию полученной поверхности монослоя.

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

Список литературы

1. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69, вып. 1. С. 60–89.
2. Штыков С. Н., Калач А. В., Панкин К. Е., Русанова Т. Ю., Селеменев В. Ф. Применение плёнок Ленгмюра–Блоджетт в качестве модификаторов пьезорезонансных сенсоров // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 5. С. 544–548.
3. Вениг С. Б., Стецюра С. В., Глуховской Е. Г., Климова С. А., Малаяр И. В. Формирование металлических кластеров в органическом монослое, полученном методом Ленгмюра // Нанотехника. 2009. Т. 3, № 19. С. 49–54.



4. *Malyar I. V., Gorin D. A., Stetsyura S. V., Santer S.* Effect of nanodimensional polyethylenimine layer on current voltage characteristics of hybrid structures based on silicon single crystal // *J. Electron. Mater.* 2012. Vol. 41, № 12. P. 3427–3435.
5. *Стецюра С. В., Глуховской Е. Г., Климова С. А., Мальяр И. В.* Фоточувствительные материалы с наноразмерными включениями, полученные с использованием технологии Ленгмюра–Блоджетт // *Вестн. СГТУ.* 2007. № 4(28), вып. 1. С. 85–93.
6. *Яшикова С. С., Климова С. А., Мальяр И. В., Стецюра С. В.* Исследование сульфида кадмия с монослоем арахината свинца на поверхности методом СТМ // *Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика : тез. докл. VI конф. молодых ученых.* Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2011. С. 80–81.
7. Способ изготовления фотопроводящих радиационно-стойких пленок : пат. 2328059 Рос. Федерация. № 2006144140/28; заявл. 14.12.06; опубл. 27.06.08, Бюл. № 18. 11 с.
8. Способ получения просветляющего покрытия : пат. 2239854 Рос. Федерация. № 2003105003; заявл. 19.02.03; опубл. 10.11.04, Бюл. № 31. 5 с.
9. Способ получения тонких металлических пленок на подложке : пат. 2329875 Рос. Федерация. № 2006134308/12; заявл. 27.09.06; опубл. 27.07.08, Бюл. № 21. 6 с.
10. *Gorin D. A., Yashchenok A. M., Manturov A. O., Koleznikova T. A., Moehwald H.* Effect of Layer-by-Layer Electrostatic Assemblies on the Surface Potential and Current Voltage Characteristic of Metal-Insulator-Semiconductor structures // *Langmuir.* 2009. Vol. 25, № 21. P. 12529–12534.
11. *Климова С. А., Стецюра С. В.* Электрофизические свойства поверхности CdS, модифицированной органическим покрытием // *Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология : докл. междунар. конф. «Композит-2010» / Сарат. гос. техн. ун-т. Саратов, 2010. С. 372–373.*
12. *Мальяр И. В., Santer S., Стецюра С. В.* Влияние освещения на параметры полимерного покрытия, осаждаемого из раствора на полупроводниковую подложку // *ПЖТФ.* 2013. Т. 39, вып. 14. С. 69–76.
13. *Van de Ven T. G. M.* Kinetic aspects of polymer and polyelectrolyte adsorption on surfaces // *Advances in Colloid and Interface Sci.* 1994. Vol. 48. P. 121–140.
14. *Zhao N., Shi F., Wang Z., Zhang X.* Combining Layer-by-Layer Assembly with electrodeposition of silver aggregates for fabricating superhydrophobic surfaces // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 4713–4716.
15. *Klimova S. A., Yavuz M., Stetsyura S. V., Durak G., Glukhovskoy E. G., Arslan M., Wenig S. B., Elerman Y.* Scanning probe microscopy measurements of the Langmuir–Blodgett organic thin films // *Proc. book of NANOTR-5.* Eskisehir, Turkey, 2009. P. 75.
16. *Klimova S. A., Yavuz M., Stetsyura S. V., Durak G., Glukhovskoy E. G., Arslan M., Wenig S. B., Elerman Y.* Investigation of the LSH thin films with different pH by scanning probe microscopy (AFM, EFM, SKM, SCM) measurements // *Proc. book of NANOTR-5.* Eskisehir, Turkey, 2009. P. 76.
17. *Stetsyura S. V., Klimova S. A., Wenig S. B., Malyar I. V., Arslan M., Dincer I., Elerman Y.* Preparation and probe analysis of Langmuir–Blodgett films with metal-containing dendritic and cluster structures // *Appl. Phys. A : Mater. Sci. & Proc.* 2012. Vol. 109 (3). P. 571–578.
18. *Стецюра С. В., Климова С. А., Мальяр И. В.* Зависимость морфологии, химического и фазового состава поверхности монослоя арахината свинца от технологии получения пленок // *Опто-, нанoeлектроника, нанотехнологии и микросистемы : труды XI междунар. конф.* Ульяновск : УлГУ, 2010. С. 57.
19. *Мальяр И. В., Стецюра С. В.* Модификация поверхности полупроводниковой подложки с помощью органических монослойных покрытий и воздействия излучений // *Вестн. СГТУ.* 2010. № 4(51), вып. 3. С. 30–35.
20. *Dobrynin A. V., Deshkovski A., Rubinstein M.* Adsorption of polyelectrolytes at oppositely charged surfaces // *Macromolecules.* 2001. Vol. 34. P. 3421–3436.
21. *Dobrynin A. V., Deshkovski A., Rubinstein M.* Adsorption of polyelectrolytes at an oppositely charged surface // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, № 14. P. 3101–3104.
22. *Шалимова К. В.* Физика полупроводников. М. : Энергия, 1976. 416 с.
23. *Карбаинов Ю. А.* Электрохимическая активация водных сред в новых энергосберегающих технологиях // *Соросовский образовательный журн. Сер. Химия.* 1999. № 10. С. 51–54.
24. *Napolskii K. S., Sapoletova N. A., Gorozhankin D. F., Eliseev A. A., Chetnyshov D. Y., Byelov D. V., Grigoryeva N. A.* Fabrication of Artificial Opals by Electric-Field-Assisted Vertical Deposition // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, № 4. P. 2346–2351.
25. *Саполетова Н. А., Мартынова Н. А., Напольский К. С., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Колесник И. В., Петухов Д. И., Кушниц С. Е., Третьяков Ю. Д.* Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля // *ФТТ.* 2011. Т. 53, вып. 6. С. 1064–1068.
26. *Rydze G., Jierry L., Parat A., Thomann J., Voegel J. C., Sender B., Hemmerle J., Ponche A., Frisch B., Schaaf P., Boulmedais F.* Electrochemically Triggered Assembly of Films : A One-Pot Morphogen-Driven Buildup // *Angewandte Chemie International Edition.* 2011. Vol. 50, № 19. P. 4374–4377.
27. *Casagrande T., Lawson G., Li H., Wei J., Adronov A., Zhitomirsky I.* Electrodeposition of composite materials containing functionalized carbon nanotubes // *Mater. Chem. and Phys.* 2008. № 111. P. 42–49.
28. *Ko Y. H., Kim Y. H., Park J.* Electric-Field-Assisted Layer-by-Layer Assembly of Weakly Charged Polyelectrolyte Multilayer // *Macromolecules.* 2011. Vol. 44. P. 2866–2872.
29. *Yashchenok A. M., Gorin D. A., Badylevich M., Serdobintsev A. A., Bedard M., Fedorenko Y. G., Khomutov G. B., Grigoriev D. O.* Impact of magnetite nanoparticle incorporation on optical and electrical properties of nanocomposite LbL assemblies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 10469–10475.



30. Мальяр И. В., Стецюра С. В. Влияние морфологии и состава фаз поверхности на радиационную стойкость гетерофазного материала CdS-PbS // ФТП. 2011. Т. 45, вып. 7. С. 916–921.
31. Стецюра С. В., Мальяр И. В., Сердобинцев А. А., Климова С. А. Влияние параметров узкозонных включений на тип и величину вторично-ионного фотоэффекта в гетерофазных фотопроводниках // ФТП. 2009. Т. 43, вып. 8. С. 1102–1108.
32. Malyar I. V., Matasov M. D., Stetsyura S. V. Forming Luminescent Grains via Decomposition of Supersaturated PbS-CdS Solid Solution // Technical Phys. Lett. 2012. Vol. 38, № 8. P. 750–754.
33. Grigoriev D., Gorin D., Sukhorukov G. B., Yashchenok A., Maliseva E., Moehwald H. Polyelectrolyte/magnetite Nanoparticle Multilayers : Preparation and Structure Characterization // Langmuir. 2007. Vol. 23, № 24. P. 12388–12396.
34. Роках А. Г., Стецюра С. В. Влияние неоднородностей на фотоэлектрические характеристики гетерофазных пленок системы CdS_xSe_{1-x} -PbS // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 2. С. 198–200.
35. Rokakh A. G., Serdobintsev A. A., Stetsyura S. V., Zhukov A. G., Matasov M. D., Malyar I. V. Optical control of ion sputtering // Handbook on Mass Spectrometry: Instrumentation, Data and Analysis, and Applications / ed. J. K. Lang. Hauppauge NY : Nova Science Publ., 2009.
36. Роках А. Г., Стецюра С. В., Жуков А. Г., Сердобинцев А. А. Исследование особенностей ионного травления гетерофазных полупроводников при травлении белым светом // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 2. С. 23–29.
37. Bratashov D. N., Klimova S. A., Serdobintsev A. A., Malyar I. V., Stetsyura S. V. Creating micron regions with modified luminescent properties and topology on CdS_xSe_{1-x} films by laser annealing // Technical Phys. Lett. 2012. Vol. 38, № 8. P. 572–575.
38. Malyar I. V., Gorin D. A., Stetsyura S. V. Effect of nanodimensional polyethylenimine layer on surface potential barriers of hybrid structures based on silicon single crystal // Proc. of SPIE. Bellingham, 2013. Vol. 8700. P. 870009–870009-9.

УДК 628.9.037

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОКРУЖЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ZnCdS

А. А. Скапцов, Е. К. Волкова, В. В. Галушка, И. В. Видяшева,
А. М. Захаревич, Ю. Г. Конюхова, В. И. Кочубей

Саратовский государственный университет
E-mail: ekvolkova87@rambler.ru



Проведено исследование зависимости спектров люминесценции нестабилизированных полупроводниковых наночастиц ZnCdS, помещенных в биологические среды, от их температуры. Показано, что интенсивность и положение максимума люминесценции поверхностных дефектов наночастиц ZnCdS зависят как от температуры, так и от свойств биологической среды до момента ее денатурации.

Ключевые слова: люминесценция, наночастицы ZnCdS, температурная зависимость, биологическая среда.

Influence of Environment and Temperature on the Luminescent Properties of ZnCdS Nanoparticles

A. A. Skaptsov, E. K. Volkova, V. V. Galushka,
I. V. Vidyasheva, A. M. Zakharevich,
J. G. Konyukhova, V. I. Kochubey

Dependence of the luminescence spectra of the non-stabilized ZnCdS nanoparticles placed in a biological environment on their temperature is investigated. It is shown that the intensity and the position of maximum luminescence of surface defects ZnCdS nanoparticles depends on the temperature and the properties of the biological environment until it is denatured.

Key words: luminescence, ZnCdS nanoparticles, temperature dependence, biological environment.

Введение

В последние годы достигнут значительный успех в области лазерного фототермолиза биологических объектов с использованием плазмонно-резонансных наночастиц [1, 2]. Данная методика основана на лазерном нагреве лазерным излучением сильнопоглощающих наноструктур, доставленных в определенную область ткани. Подобное воздействие, как правило, имеет небольшую длительность и локальный характер. Наиболее актуальной областью применения лазерного фототермолиза является онкология, где результатом его является некроз злокачественных клеток и деструкция опухоли [3].

Для достижения эффективного применения данной методики необходимо контролировать пространственное распределение температуры внутри биообъекта. В настоящее время многие исследования основаны на контроле поверхностной температуры бесконтактным методом



с помощью тепловизора, либо внутренней – в отдельных точках, посредством термопар. Однако невозможность полного контроля процессов теплопередачи и распространения лазерного излучения в биоткани приводит к неоднозначности определения внутренней температуры по полученному распределению поверхностной, что осложняет проведение управляемого фототермолиза [4]. Поэтому существует актуальная задача измерения в режиме реального времени пространственного распределения температуры внутри биологических объектов, подвергаемых лазерному фототермолизу.

В настоящее время существует ряд работ, посвященных применению в качестве нанотермометров полупроводниковых наночастиц, люминесцентные свойства которых зависят от температуры окружающей среды. В работах [5, 6] проведены исследования возможности использования для этой цели изменения интенсивности люминесценции наночастиц вследствие температурного тушения. Однако применение данной методики к биообъектам оказывается малоэффективным вследствие сильной зависимости интенсивности детектируемого сигнала от концентрации люминесцентных наночастиц и неконтролируемых процессов распространения возбуждающего их люминесценцию лазерного излучения.

Другим наиболее перспективным методом является использование эффекта зависимости положения максимума люминесценции наночастиц от окружающей их температуры. По значению спектрального сдвига максимума полосы люминесценции можно определить температуру окружения [7–9]. Ранее нами было показано, что интенсивность люминесценции водных золь наночастиц ZnCdS с ростом температуры уменьшается, а положение максимума сдвигается в коротковолновую область спектра на $0.2 \text{ нм}/^\circ\text{C}$ [10]. Люминесценция данных наночастиц связана преимущественно с поверхностными дефектами их решетки [11]. Как было показано в работе [12], положение максимума люминесценции зависит не только от температуры, но и от концентрации различных биологических молекул. Поэтому целью данной работы являлось установление закономерностей поведения спектров люминесценции наночастиц ZnCdS, находящихся в биологических тканях, при заданной стационарной температуре.

1. Методика эксперимента

В работе применялись следующие химические реактивы: хлорид кадмия (CdCl_2 , ч.д.а., Главхимреактив), хлорид цинка (ZnCl_2 , ч.д.а.,

Невареактив), сульфид натрия (Na_2S , ч.д.а., Невареактив). Наночастицы ZnCdS были получены по следующему протоколу. К смеси водных растворов хлорида кадмия концентрацией 91 мг/мл и хлорида цинка концентрацией 157.85 мг/мл при комнатной температуре добавлялся раствор сульфида натрия концентрацией 194 мг/мл. При этом сохранялось стехиометрическое соотношение между концентрацией серы и суммарной концентрацией цинка и кадмия. Наночастицы многократно центрифугировались при 2000 об./мин с промежуточной промывкой дистиллированной водой. Стабилизация поверхности наночастиц не проводилась.

Синтезированные наночастицы ZnCdS были охарактеризованы с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA//LMU (TESCAN, Чехия) с приставкой TEM. Структура наночастиц определялась при помощи монокристаллического рентгеновского дифрактометра Xcalibur/Gemini A (Oxford diffraction, Poland), измерения проводились на аноде Cu с длиной волны 1.54 Å, колиматор 0.8 мм, аппаратная функция 0.54–0.56 град. Напряжение 40 кВ, ток 40 мА.

Спектры люминесценции измерялись на спектрофлуориметре Perkin Elmer L55S. Температура водных суспензий наночастиц стабилизировалась путем использования термостатируемой кюветы с водяным термостатом.

В качестве биологических образцов использовались срезы мышечной ткани курицы, которые пропитывались водными золями наночастиц объемом 40 мкл в течение 10 мин. Далее образцы помещались между покровным стеклом и нагревающим образец терморезистором. Температура нагрева образца контролировалась при помощи цифрового термометра с термопарой. Точность стабилизации температуры составляла 1°C . Температура нагрева образца варьировалась от 30 до 65°C с шагом 5°C . Перед измерением спектра люминесценции образец выдерживался при каждой температуре в течение 10 минут.

2. Результаты и их обсуждение

По данным сканирующего электронного микроскопа, установлено, что размер синтезированных наночастиц лежит в диапазоне 35–50 нм. Размеры кристаллитов, из которых они состоят, находятся в пределах 1.5–2.0 нм и имеют структуру ZnS типа сфалерита, искаженную внедрением примеси CdS.

Спектры люминесценции наночастиц и среза мышечной ткани курицы приведены на рис. 1.

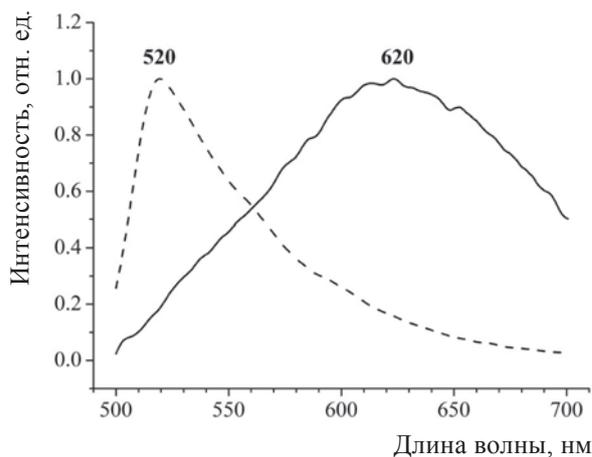


Рис. 1. Спектры люминесценции (длина волны возбуждения 380 нм) мышечной ткани курицы (520 нм) и наночастиц ZnCdS (620 нм)

Спектры снимались при длине волны возбуждения 380 нм. Максимум люминесценции биоткани курицы соответствует 520 нм и не перекрывается с максимумом люминесценции наночастиц на 620 нм, положение которого в данной спектральной области связано с вакансионными комплексами, в состав которых входят междоузельные атомы кадмия [13].

При помещении наночастиц ZnCdS в мышечную ткань наблюдается смещение максимума люминесценции наночастиц до 646 нм (рис. 2), что свидетельствует об изменении свойств поверхностных люминесцирующих центров [11, 12].

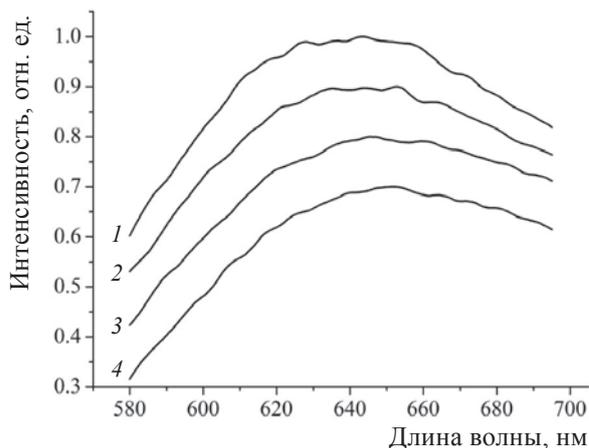


Рис. 2. Спектры люминесценции (длина волны возбуждения 380 нм) мышечной ткани курицы, содержащей наночастицы ZnCdS, при различных температурах, °С: 1 – 30, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 60

В процессе нагрева биологических образцов спектр люминесценции наночастиц смещается в

ИК-область (см. рис. 2). Зависимость положения максимума люминесценции наночастиц от температуры нагрева является линейной до температуры денатурации биоткани. Скорость изменения положения максимума 0.459 ± 0.035 нм. После денатурации биоткани положение максимума люминесценции наночастиц перестает зависеть от температуры (рис. 3).

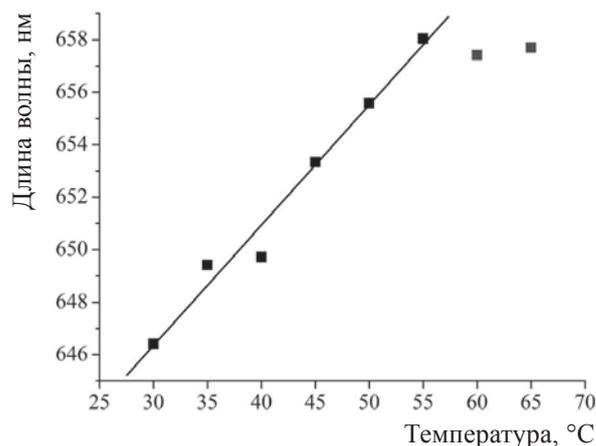


Рис. 3. Зависимость длины волны максимума люминесценции мышечной ткани курицы, содержащей наночастицы ZnCdS, от температуры

По полученным экспериментальным данным можно сделать выводы, что наночастицы ZnCdS могут применяться для измерения температуры нанообъектов при фототермолизе, поскольку они чувствительны к температуре и денатурации биоткани, в которой находятся.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-31158).

Список литературы

- Huang X. H., El-Sayed I. H., Qian W., El-Sayed M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods // J. Amer. Chemical Soc. 2006. Vol. 128, № 6. P. 2115–2120.
- Maksimova I. L., Akchurin G. G., Khlebtsov B. N., Terentyuk G. S., Akchurin G. G., Ermolaev I. A., Skaptsov A. A., Soboleva E. P., Khlebtsov N. G., Tuchin V. V. Near-infrared laser photothermal therapy of cancer by using gold nanoparticles : Computer simulations and experiment // Medical Laser Application. 2007. Vol. 22. P. 199–206.
- Goldberg S. N., Gazelle G. S., Mueller P. R. Thermal ablation therapy for focal malignancy : a unified approach to underlying principles, techniques, and diagnostic imaging guidance // Amer. J. of Roentgenology. 2000. Vol. 174, № 2. P. 323–331.
- Maksimova I. L., Akchurin G. G., Terentyuk G. S., Khlebtsov B. N., Ermolaev I. A., Skaptsov A. A., Revzi-



- na E. M., Tuchin V. V., Khlebtsov N. G. Laser photothermalolysis of biological tissues by using plasmon-resonance particles // *Quantum Electronics*. 2008. Vol. 38, № 6. P. 536–542.
5. Labeau O., Tamarat P., Lounis B. Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots // *Physical Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, № 25. P. 257404-1–257404-4
6. Zhao Y. M., Riemersma C., Pietra F., Koole R., Donaga C. D., Meijerink A. High-temperature luminescence quenching of colloidal quantum dots // *Acs Nano*. 2012. Vol. 6, № 10. P. 9058–9067.
7. Maestro L. M., Rodriguez E. M., Rodriguez F. S., la Cruz M. C. I., Juaranz A., Naccache R., Vetrone F., Jaque D., Capobianco J. A., Sole J. G. CdSe quantum dots for two-photon fluorescence thermal imaging // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 12. P. 5109–5115.
8. Vossmeier T., Katsikas L., Gienig M., Popovic I. G., Diesner K., Chemseddine A., Eychmiiller A. H. W. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, № 31. P. 7665–7673.
9. Yang J.-M., Yang H., Lin L. Quantum dot nano thermometers reveal heterogeneous local thermogenesis in living cells // *Acs Nano*. 2011. Vol. 5, № 6. P. 5067–5071.
10. Volkova E. K., Kochubey V. I., Konyukhova J. G., Skaptsov A. A., Galushka V. V., German S. V. Temperature dependence of the fluorescence spectrum of ZnCdS nanoparticles // *Proc. SPIE*. 2013. Vol. 8571. P. 85712P-1–85712P-6.
11. Пивен Н. Г., Щербак Л. П., Фейчук П. И., Калитчук С. М., Крылюк С. Г., Корбутяк Д. В. Термостимулированные эффекты синтеза нанокристаллов сульфида кадмия // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2006. Т. 8, № 4. С. 315–319.
12. Kochubey V. I., Volkova E. K., Konyukhova J. G. Glucose and temperature sensitive luminescence spectrum of ZnCdS nanoparticles // *Proc. SPIE*. 2012. P. 85533B–85533B.
13. Моргунов П. Б., Дмитриев А. И., Джардималиева Г. И., Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Танимото У., Леонowicz М., Sowka Е. Ферромагнитный резонанс кобальтовых наночастиц в полимерной оболочке // *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49, № 8. С. 1436–1441.

УДК 8.304; 8.307

ЛЕНГМЮРОВСКИЕ МОНОСЛОИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А. С. Чумаков, И. А. Горбачев, А. В. Ермаков,
В. П. Ким¹, Е. Г. Глуховской

Саратовский государственный университет

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: Glukhiovskoy@gmail.com

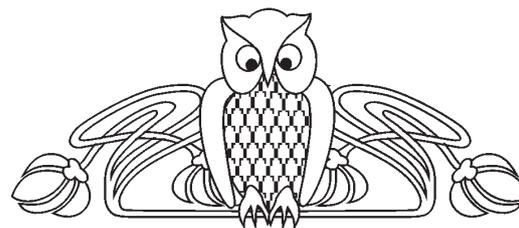
В статье рассмотрено влияние вертикально ориентированного электрического поля на процесс формирования монослоев на поверхности воды и водных растворов неорганических солей. Экспериментально показано, что электрическое поле способно оказывать значительное влияние на формирование монослоев жирных кислот: на поверхности деионизованной воды происходит разрыхление монослоя, сформированного под влиянием поля, на поверхности водных растворов солей наблюдается уплотнение монослоя. Электрическое поле может быть существенным технологическим фактором в процессе формирования монослоев Ленгмюра.

Ключевые слова: ленгмюровский монослой, жирные кислоты, изотермы сжатия, поверхностное натяжение, ванна Ленгмюра–Блоджетт, заряженный монослой, ориентация молекул в электрическом поле.

Langmuir Monolayers in the Electric Field

A. S. Chumakov, I. A. Gorbachev, A. V. Ermakov,
V. P. Kim, E. G. Glukhovskoy

An influence of the electric field oriented vertically on the formation process of monolayers. Water and water solutions of inorganic salts



are used as a subphase. It's experimentally shown that the electric field may affect significantly on the monolayers formation of fatty acids: monolayer's loosening occurs when a deionized water is used as a subphase; monolayer's consolidation is observed when water solutions of inorganic salts are used as a subphase. An electric field can be significant technology factor of the Langmuir monolayer's formation process.

Key words: Langmuir monolayer, fatty acid, isotherm compression, surface tension, Langmuir–Blodgett trough, monolayer charged, the orientation of molecules in an electric field.

Введение

В настоящее время метод Ленгмюра–Блоджетт позволяет формировать мономолекулярные слои (МС) на границе раздела газ – жидкость и получать уникальные слоистые структуры, в которых каждый мономолекулярный слой может иметь свой собственный химический состав, кристаллическую структуру и ориентацию молекул [1, 2].



Формирование монослоя и его структура зависят от многих факторов [3, 4]. Одним из менее изученных факторов остается воздействие электрического поля. Обычно оно используется лишь при проведении исследований МС, например в методе скачка потенциала [4, 5]. Влияние электрического поля на процессы, протекающие в ленгмюровской ванне, описывается в [6], но при этом поле направлено вдоль поверхности монослоя. Исследования, посвященные влиянию на МС электрического поля, направленного нормально к поверхности монослоя, найдены не были. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния направления электрического поля на свойства МС, сформированного на поверхности воды и водных растворов солей NiCl_2 .

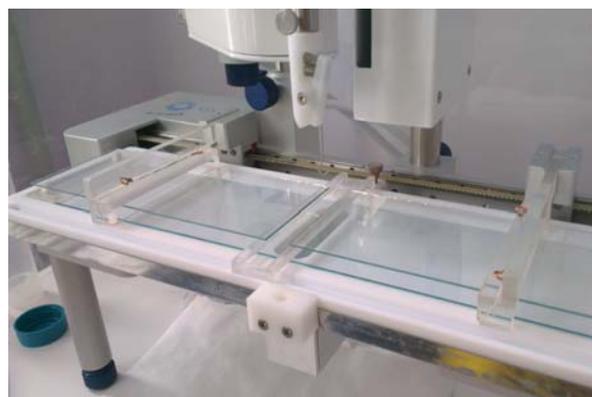
В деионизованной воде с кислотностью $\text{pH} = 7$ при 25°C концентрации ионов водорода ($[\text{H}^+]$) и гидроксид-ионов ($[\text{OH}^-]$) одинаковы и составляют 10^{-7} моль/л. Эти ионы будут разделяться и перераспределяться в электрическом поле. Аналогично на электрическое поле будут откликаться различные водные растворы неорганических солей [7]. При растворении неорганических солей и увеличении концентрации в растворе проводимость воды может меняться на несколько порядков. Аналогичные изменения происходят при постепенном растворении в ней моле-

кул CO_2 , которые поступают из естественной атмосферы. При наложении электрического поля все эти процессы также необходимо учитывать. Еще более интересные и сложные процессы можно ожидать при формировании на поверхности воды монослоя амфифильного вещества или веществ, молекулы которых имеют большой дипольный момент. Такие молекулы будут откликаться на электрическое поле изменением своей ориентации, как это происходит в жидкокристаллических материалах. Таким образом, видно, что задача по изучению влияния электрического поля на формирование ленгмюровских монослоев довольно сложна.

Исследования влияния электрического поля проводились на двух моделях ленгмюровских ванн – KSV-Nima LBThrough Medium KN 1003 (KSV-Nima, Finland) и производства MDT-LB5 (NT-MDT, Россия). Для такого рода исследований была специально разработана система электродов и изменена конструкция барьеров. Барьеры были выполнены в виде нитей из диэлектрического гидрофобного материала (или проволоки во фторопластовой оболочке), расположенных на поверхности жидкой субфазы под верхним электродом. Такие нити (или проволоки) натягивались на каркасы, расположенные и свободно перемещающиеся над верхним электродом (рис. 1) [8].



а



б

Рис. 1. Фотография установок с планарными электродами (а) и модифицированными барьерами (б)

В наших экспериментах варьировалось направление вектора напряженности – вверх или вниз, либо отсутствие электрических полей. Также проводились исследования МС на поверхности различных составов субфазы – на поверхности свежеприготовленной деионизованной воды и на поверхности водных растворов NiCl_2 .

Результаты и их обсуждение

В результате экспериментов были выявлены следующие факты:

1. (Arh-МС – деионизованная вода). Электрическое поле оказывает наиболее существенное влияние на формирование жидкоконденсированной (ЖК) фазы. Участок изотермы ЖК



участка растягивается (примерно на 25% и для «+/-» сверху – вниз) (рис. 2.), при приложении напряжения на электроды. Величина растяже-

ния не столько зависит от направления вектора поля (вверх или вниз), сколько от самого факта наложения поля (есть или нет).

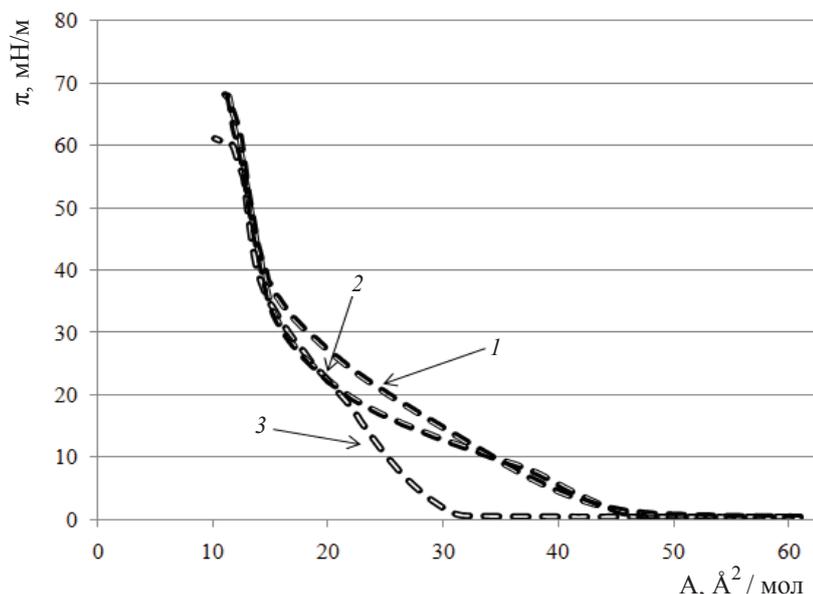


Рис. 2. Изотермы сжатия монослоя арахидиновой кислоты на поверхности деионизованной воды под воздействием нормально приложенного электрического поля: 1 – вектор напряженности электрического поля направлен вниз; 2 – вектор напряженности электрического поля направлен вверх; 3 – электрическое поле отсутствует

2. Наблюдается различный характер растяжения. В случае, когда вектор напряженности электрического поля направлен вниз, зависимость π - A на ЖК участке имеет линейный характер, что типично для формирования ЖК фазы FA. В случае, когда вектор напряженности электрического поля направлен вверх, зависимость π - A на ЖК участке имеет особую точку. Такое поведение характерно для систем типа MC молекул жидкого кристалла на поверхности воды (рис. 3).

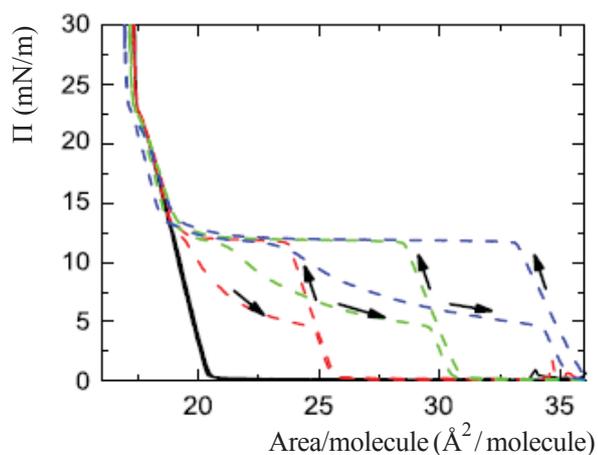


Рис. 3. Изотермы MC жидкокристаллического материала 8CB [9]

Состояние справа от этой точки аналогично выстраиванию молекул в вертикальное состояние. Подъем же левее этой точки происходит с изменением крутизны, что может быть связано с двумя процессами: двумерной агрегацией молекул в состояние трехслойной структуры и/или формированием жидкорасширенного состояния.

Приложение электрического поля приводит к зарядке (положительно или отрицательно) приповерхностной области непосредственно под MC. При этом ионы H^+ , OH^- выстраиваются в пространство головных частей молекул монослоя, что приводит к «разрыхлению» последнего.

Сложнее интерпретируются процессы с растворами солей, в которых концентрация ионов металлов может отличаться от концентрации заряженных ионов воды на 4 и более порядков (например, если $C_{Me^+} = 10^{-3}$ М и более, $C_{H^+,OH^-} = 10^{-7}$ М).

Так, при формировании MC на поверхности раствора $NiCl_2$ наблюдаются, по сути, обратные эффекты, а именно: ЖК состояние в MC Arh формируется при достаточно сильном разряжении молекул на поверхности – при значении $A = 0.55$ nm^2 (рис. 4). В то же время, как при приложении электрического поля, значение удельной площади для ЖК состояния становится заметно меньше.

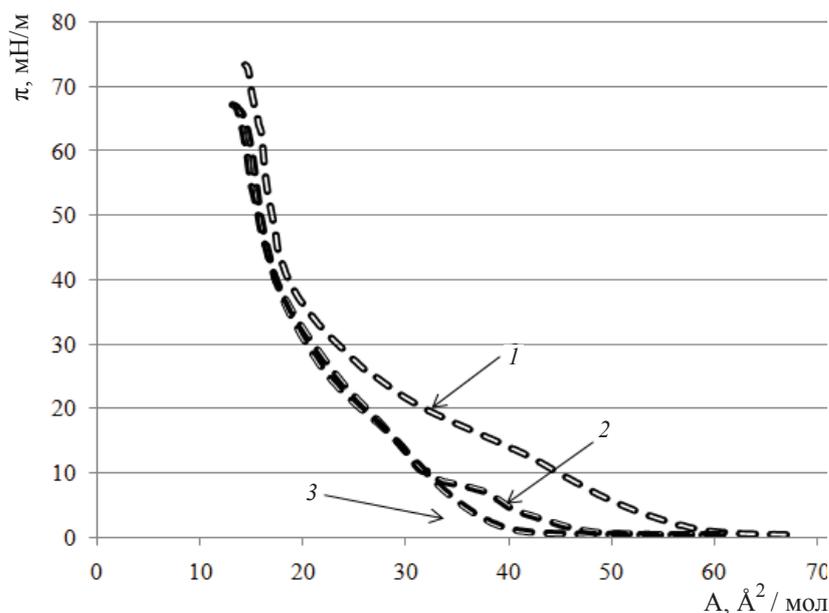


Рис. 4. Изотермы сжатия монослоя арахидиновой кислоты на поверхности раствора NiCl_2 под воздействием нормально приложенного электрического поля: 1 – электрическое поле отсутствует; 2 – вектор напряженности электрического поля направлен вниз; 3 – вектор напряженности электрического поля направлен вверх

Возможно, часть ионов OH^- вступает во взаимодействие с ионами Ni^{+2} (при приложении положительного потенциала к верхнему электроду) и препятствует протеканию реакции образования соли (арахината никеля), которая разрыхляет монослой без поля.

При другой полярности подтягиваются ионы Cl^- , которые не взаимодействуют с монослоем, так как его нижняя часть итак заряжена отрицательно [4], а ионы Ni^{+2} уходят вниз, также блокируя образование соли.

Заключение

Таким образом, в ходе проведенного исследования было доказано, что электрическое поле способно оказывать значительное влияние на структуру ленгмюровских монослоев жирной кислоты. Причем наиболее ярко оно проявляется при формировании ЖК фазы монослоя, и, что характерно, для монослоев на поверхности деионизованной воды более важен сам факт наличия поля, но не его направление, а при использовании в качестве субфазы раствора соли происходят процессы, минимизирующие влияние ее ионов на формирование монослоя.

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

Список литературы

1. Chen X. Langmuir–Blodgett patterning : a bottom-up way to build mesostructures over large areas // *Acc. Chem. Res.* 2007. Vol. 40(6). P. 393–401.

2. Cindy Y., Huigao D., Fuke W. Enhanced ordering in gold nanoparticles self-assembly through excess free ligands // *Langmuir*. 2011. Vol. 27(7). P. 3355–3360.

3. Motschmann H., Helmuth M. Langmuir–Blodgett films // *Langmuir Blodgett Films. Handbook of Applied Colloid and Surface Chemistry / Max-Planck-Institute of Colloids and Interfaces*. Gollm, Germany, 2001. P. 629–645.

4. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки // *Успехи физических наук*. 1988. Т. 155, вып. 3. С. 443–480.

5. Dynarowicz-Latka P., Dhanabalan A., Oliveira Jr. O. N. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001. Vol. 91. P. 221–293.

6. Khomutov G. B., Gubin S. P., Khanin V. V. Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited Langmuir monolayers under applied electric and magnetic fields // *Colloids and Surfaces : Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. Vol. 198. P. 593–604.

7. Ёсида К. Электроокисление в органической химии : пер. с англ. М. : Мир, 1987. 336 с.

8. Глуховской Е. Г., Брецежинский Г. Б., Горбачев И. А., Ким В. П., Гурьянов В. А. Установка для получения монослоев методом Ленгмюра–Блоджетт в электрическом поле : пат. 111297 Рос. Федерация. МПК G01N13102 / № 2011134887/28; заявл. 19.08.2011; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34. 6 с.

9. Collins J., Funfschilling D., Dennin M. Langmuir–Blodgett films of arachidic acid and nematic liquid crystals : characterization and use in homeotropic alignment // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 496. P. 601–605.

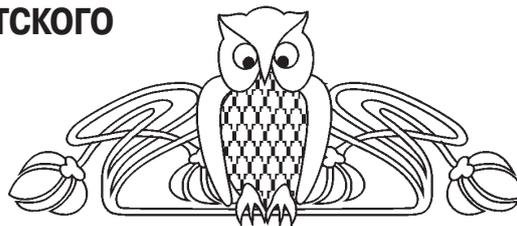


УДК 544.7

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПЛАТФОРМ ДЛЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

И. Ю. Стецюра, Д. А. Горин

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



В данной работе рассматривается высокочувствительная аналитическая методика – гигантское комбинационное рассеяние света. С помощью этой методики становится возможным обнаружение одной молекулы вещества в растворе. Стоит отметить, что гигантское комбинационное рассеяние является неинвазивной техникой исследования и для исследования биобъектов может быть скомбинировано с другими методиками, такими как микрофлюидика или лазерный пинцет.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, наночастицы, коллоид, платформы, углеродные структуры.

Different Types of Surface Enhancement Raman Scattering Platforms and their Applications

I. Y. Stetciura, D. A. Gorin

In this work high sensitive analytical technique surface enhancement Raman scattering (SERS) is considered. The detection of one molecule of substance in solution is possible by this technique. And SERS is noninvasive analytical equipment and for research of bioobjects can be combined with other techniques such as microfluidics or laser tweezers.

Key words: surface enhancement Raman scattering, nanoparticles, colloids, platforms, carbon structures.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света представляют наряду с ИК-спектрами поглощения очень важную и богатейшую информацию о строении вещества [1–3]. Поэтому спектроскопия КР – один из важнейших методов молекулярной спектроскопии. Однако в процессе облучения вещества рассеивается лишь малая доля падающего света. А комбинационное рассеяние, в свою очередь, составляет небольшую часть рассеянного света. Использование специальных меток сопровождается большими потерями на поглощение, а также флюоресценцией, которые маскируют спектр рассеяния. Данный факт подтолкнул к развитию теории КР света и модификации методики спектроскопии КР, повышающей чувствительность метода и открывающей новые возможности для исследования веществ. Так, для молекул, адсорбированных на шероховатых металлических поверхностях, доля рамановских фотонов в рассеянном свете

увеличивается в $10^6 - 10^7$ раз [4], и может быть достигнут уровень обнаружения одной молекулы при сохранении всей информации КР [5]. Это явление известно как гигантское комбинационное рассеяние света (ГКР) [6, 7]. На данный момент большое внимание уделяется исследованию веществ именно методом ГКР, так как можно извлечь значительное количество информации непосредственно из сложных сред, например, биологической жидкости, живой ткани, клетки, без необходимости предварительной подготовки образца [8].

Для получения эффекта ГКР используются материалы, в которых наблюдается поверхностный плазмонный резонанс, так как при возбуждении образца с поверхностью, покрытой серебром [9], золотом [10] или медью, лазером с соответствующей длиной волны излучения интенсивность сигнала значительно возрастает [11, 12]. Немаловажным фактором для эффекта ГКР является форма используемых металлических структур и морфология микрочастиц в наноразмерном масштабе. Так как использование анизотропных наночастиц приводит к неомогенному распределению локальных поверхностей плазмонного резонанса по всей поверхности частицы, что вызывает увеличение плотности электромагнитных полей в определенных областях. Такое увеличение электромагнитного поля наблюдалось в вершинах треугольных пластинок [13], концах наностержней [14, 15], гранях и углах нанобалок и нанокубов [16], на острых вершинах золотых «нанозвезд» [17]. Очевидно, что прогресс в области применения ГКР в медицине и биологии связан с развитием синтеза и оптической характеристикой новых наноструктурированных материалов в качестве платформ для ГКР (ГКР-платформ).

Различные ГКР-платформы готовят либо путем огрубления поверхности металла (например, электроды в электрохимической ячейке после проведения окислительно-восстановительного



цикла (ОВЦ), металлические пленки [18], разрыхленные механически, химически, а также с помощью ионной бомбардировки или облучения жестким ультрафиолетом), либо посредством создания специальных типов поверхности, таких как сферы в коллоидных суспензиях [19], металлические островковые пленки, дифракционные решетки, аксиально-симметричные выступы на металлическом покрытии, упорядоченные двумерные поверхности из металлических частиц, приготовленные с помощью микролитографии [20]. Так, например, если сравнивать коллоидные растворы и твердые пленки, то первые более универсальны в применении. К тому же коллоиды могут использоваться для получения тонких пленок. С другой стороны, коллоидная и оптическая стабильность растворов, как правило, утрачивается в течение долгого времени, что приводит к нестабильности получаемого ГКР-сигнала. Их размер также ограничивает применимость коллоидов, например, в клетках, для исследования которых необходимы микрочастицы [21], наличие их в клетке визуализируется методом оптической микроскопии. Для формирования наноструктурированных композитных ультратонких пленок на основе полиэлектролитов и металлических наночастиц, используемых в качестве ГКР-платформ, может быть применена технология послойной самосборки [22], а также технология Ленгмюр–Блоджетт (ЛБ) [23]. Так, с помощью ЛБ-технологии были получены функционализированные наночастицы металлов в высокоупорядоченных наноструктурах [24–26]. Эффект ГКР был также получен на монослоях из серебряных нанонитей [27], серебряных наносфер [28] и несферических наночастиц серебра [29], серебряных наностержнях [30], золотых упорядоченных частицах [10].

Преимуществом послойной технологии создания композитных структур ядро–оболочка является создание многофункциональных объектов посредством использования различных веществ в качестве слоев оболочки или компонентов ядра. Эта методика основана на комбинации контролируемого осаждения из раствора и послойной адсорбции противоположно заряженных макромолекул на коллоидных ядрах размером от 50 нм до десятков микрометров. Различные материалы, такие как синтетические полиэлектролиты (ПЭ), натуральные полимеры – полисахариды, полипептиды и полинуклеотиды, липиды и многовалентные красители, могут использоваться в качестве элементов слоя для

создания оболочки. Таким образом, достигаются необходимые стабильность, биологическая совместимость, морфология и функционализация получаемых структур. Многофункциональные структуры ядро–оболочка уже использовались в качестве ГКР-платформ [31], причем одним из компонентов выступал астрален, одна из фулереноподобных структур. Астрален, благодаря характерному пику КР $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, применяли в качестве метки для идентификации платформы в исследуемой среде. К тому же из-за содержания в составе ГКР-платформы углеродной структуры, обладающей высокой теплопроводностью становится возможным применение их для гипертермии. А благодаря используемым компонентам в ГКР-платформе возможно применение оптического пинцета — прибора, который позволяет манипулировать микроскопическими объектами с помощью лазерного света. Такая модификация, как рамановская спектроскопия с оптическим пинцетом [32], применяется для изучения индивидуальных частиц, а также биохимических процессов в клетках, улавливаемых оптическим пинцетом.

Также стоит отметить работы, в которых спектроскопия ГКР совмещается с микрофлюидикой, методикой исследования биообъектов в динамике [33]. Когда лазер попадает в раствор аналита, содержащий металлические наночастицы в устройстве для микрофлюидики, и прикладывается электрическое поле, металлические наночастицы спонтанно собираются и выстраиваются в пределах лазерного пятна, формируя так называемые «горячие точки», в которых наблюдается значительное усиление КР сигнала. Для этой простой ГКР-платформы, в которой прибор для микрофлюидики интегрирован в обычную оптическую схему спектрометра комбинационного рассеяния, и выстраивание металлических наночастиц и детектирование сигнала ГКР возможно с помощью только одного лазера. Эта спектроскопия ГКР, совмещенная с микрофлюидикой, позволяет генерировать «горячие точки» в определенных областях исследуемого образца и проводить высокочувствительные исследования аналита в крошечном объеме (<500 нл) [34].

В последние годы интенсивно изучается эффект ГКР на волокнах. Первое подобное волокно было продемонстрировано в 1991 г. [35]. Впоследствии были созданы модификации волокон с эффектом ГКР. Для увеличения площади контакта металлических наночастиц с центром волокна, а значит, увеличения чувствительности



волокон были созданы волокна, полированные с одной стороны [36, 37], фотонные кристаллические волокна [38, 39] и волокна с вытравленными отверстиями к центру или отполированные в форме линзы. На их базе создаются новые молекулярные сенсоры, основанные на эффекте ГКР и являющиеся надежными устройствами, способными к дистанционному зондированию и детектированию молекул с высокой чувствительностью. Причем данная технология является достаточно дешевой и легкой, что крайне важно для исследования химических и биологических образцов.

Из изложенного можно сделать вывод, что существуют различные модификации спектроскопии КР. Методика ГКР является быстро развивающейся технологией детектирования молекул, применимой, в частности, для биологии и медицины. Причем данная методика является высокочувствительной, неинвазивной и может быть скомбинирована с другими аналитическими методами, например, для исследования динамики биохимических процессов, которые происходят в биообъектах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-33088 мол_а_вед).

Список литературы

1. Пентин Ю. А., Кураמיшина Г. М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир; Бинум. Лаборатория знаний, 2008. 398 с.
2. Mayerhüfer T., Krafft C., Popp J. Modern Raman spectroscopy for biomedical applications // *Optik & Photonik*. 2011. Vol. 4. P. 24–28.
3. Dochow S., Krafft C., Neugebauer U., Bocklitz T., Henkel T., Albert J., Popp J. Tumour cell identification by means of Raman spectroscopy in combination with optical traps and microfluidic environments // *Lab Chip*. 2011. Vol. 11, № 8. P. 1484–1490.
4. Гешев П. Гигантское комбинационное рассеяние света // *Наука в Сибири*. 2007. № 8. С. 11–12.
5. Набиев И. Р., Ефремов Р. Г., Чуманов Г. Д. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул // *УФН*. 1988. № 3. С. 459–492.
6. Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective // *J. of Raman Spectroscopy*. 2005. Vol. 36. P. 485–496.
7. Brus L. Noble Metal Nanocrystals: Plasmon Electron Transfer Photochemistry and Single-Molecule Raman Spectroscopy // *Accounts of the Chemical Research*. 2008. Vol. 41. P. 1742–1749.
8. Abalde-Cela S., Aldeanueva-Potel P., Mateo-Mateo C., Rodríguez-Lorenzo L., Alvarez-Puebla R. A., Liz-Marzán L. M. Surface-enhanced Raman scattering biomedical applications of plasmonic colloidal particles // *J. Royal Society Interface*. 2010. Vol. 7. P. 435–450.
9. Seney C. S., Gutzman B. M., Goddard R. H. Correlation of Size and Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Optical and Spectroscopic Properties for Silver Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 74–80.
10. Pazos-Perez N., Ni W., Schweikart A., Alvarez-Puebla R. A., Fery A., Liz-Marzán L. M. Highly uniform SERS substrates formed by wrinkle-confined drying of gold colloids // *Chemical Science*. 2010. Vol. 1. P. 174–178.
11. Kneipp J., Kneipp H., Kneipp K. SERS—a single molecule and nanoscale tool for bioanalytics // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 1052–1060.
12. Pieczonka N. P., Aroca R. F. Single molecule analysis by surface-enhanced Raman scattering // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 946–954.
13. Nelayah J., Kociak M., Stéphan O., García de Abajo F. J., Tencé M., Henrard L., Taverna D., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L. M., Colliex C. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle // *Nature Physics*. 2007. Vol. 5. P. 348–353.
14. Bryant G. W., García de Abajo F. J., Aizpurua J. Mapping the Plasmon Resonances of Metallic Nanoantennas // *Nano Letters*. 2008. Vol. 8. P. 631–636.
15. Chen X., Li S., Can X., Banholzer M. J., Schatz G. C., Mirkin C. A. Plasmonic Focusing in Rod-Sheath Heterostructures // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3. P. 87–92.
16. Cogley C. M., Skrabalak S. E., Campbell D. J., Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications // *Plasmonics*. 2009. Vol. 4. P. 171–179.
17. Rodríguez-Lorenzo L., Alvarez-Puebla R. A., Pastoriza-Santos I., Mazzucco S., Stephan O., Kociak M., Liz-Marzán L. M., de Abajo F. J. G. Zeptomol detection through controlled ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering // *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 4616–4618.
18. Ko H., Singamaneni S., Tsukruk V. V. Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS Media // *Small*. 2008. Vol. 4. P. 1576–1599.
19. Tripp R. A., Dluhy R. A., Zhao Y. Novel nanostructures for SERS biosensing // *Nano Today*. 2008. Vol. 3. P. 31–37.
20. Green M., Liu F. M., Cohen L., Köllensperger P., Cass T. SERS platforms for high density DNA arrays // *Faraday Discuss.* 2006. Vol. 132. P. 269–280.
21. Piao L., Park S., Lee H. B., Kim K., Kim J., Chung T. D. Single Gold Microshell Tailored to Sensitive Surface Enhanced Raman Scattering Probe // *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82. P. 447–451.
22. Iler R. K. Multilayers of colloidal particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. Vol. 21. P. 569–594.
23. Singhal R., Chaubey A., Kaneto K., Takashima W., Malhotra B. D. Poly-3-Hexyl Thiopene Langmuir–Blodgett Films for Application to Glucose Biosensor // *Biotechnology and Bioengineering*. 2004. Vol. 85, № 3. P. 277–282.
24. Collier C. P., Saykally R. J., Shiang J. J., Henrichs S. E., Heath J. R. Reversible Tuning of Silver Quantum Dot



- Monolayers Through the Metal-Insulator Transition // Science. 1998. Vol. 277. P. 1978–1980.
25. Paul S., Pearson C., Molloy A., Cousins M.A., Green M., Kolliopoulou S., Dimitrakis P., Normand P., Tsoukalas D., Petty M. C. Langmuir–Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures // Nano Lett. 2003. Vol. 3. P. 533–536.
26. Genson K. L., Holzmuller J., Villacencio O. F., McGrath D. V., Vaknin D., Tsukruk V. V. Monolayers of Photochromic Amphiphilic Monodendrons : Molecular Aspects of Light Switching at Liquid and Solid Surfaces // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 20393–20402.
27. Tao A., Kim F., Hess C., Goldberger J., He R., Sun Y., Xia Y., Yang P. Langmuir–Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy // Nano Lett. 2003. Vol. 3. P. 1229–1233.
28. Lu Y., Liu G. L., Lee L. P. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate // Nano Lett. 2005. Vol. 5. P. 5–9.
29. Tao A., Sinsermsuksakul P., Yang P. Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals // Nat. Nanotechnol. 2007. Vol. 2. P. 435–440.
30. Pazos-Perez N., Borke T., Andreeva D. V., Alvarez-Puebla R. A. Silver coated aluminium microrods as highly colloidal stable SERS platforms // Nanoscale. 2011. Vol. 3. P. 3265.
31. Stetciura I. Y., Markin A. V., Ponomarev A. N., Yakimansky A. V., Demina T. S., Grandfils C., Volodkin D. V., Gorin D. A. New Surface-Enhanced Raman Scattering Platforms : Composite Calcium Carbonate Microspheres Coated with Astralen and Silver Nanoparticles // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 4140–4147.
32. Creely C. M., Singh G. P., Petrov D. Dual wavelength optical tweezers for confocal Raman spectroscopy // Optics Communications. 2005. Vol. 245. P. 465–470.
33. Fan X., White I.M. Optofluidic microsystems for chemical and biological analysis // Nature Photonics. 2011. Vol. 5. P. 591–597.
34. Hwang H., Han D., Oh Y.-J., Cho Y.-K., Jeonga K.-H., Park J.-K. In situ dynamic measurements of the enhanced SERS signal using an optoelectrofluidic SERS platform // Lab Chip. 2011. Vol. 11. P. 2518–2525.
35. Mullen K. I., Carron K. T. Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy with Abrasively Modified Fiber Optic Probes // Anal. Chem. 1991. Vol. 63, № 19. P. 2196.
36. Zhang Y., Gu C., Schwartzberg A. M., Zhang J. Z. Surface-enhanced Raman scattering sensor based on Dshaped fiber // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 123105.
37. Gu C., Zhang Y., Schwartzberg A. M., Zhang J. Z. Ultra-sensitive Compact Fiber Sensor Based on Nanoparticle Surface Enhanced Raman Scattering // SPIE Proc. 2005. Vol. 5911. P. 591108.
38. Zhang Y., Shi C., Gu C., Seballos L., Zhang J. Z. Liquid core photonic crystal fiber sensor based on surface enhanced Raman scattering // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 193504.
39. Yan H., Gu C., Yang C., Liu J., Jin G., Zhang J., Hou L., Yao Y. Hollow core photonic crystal fiber surface-enhanced Raman probe // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 204101.



ПОТЕРИ НАУКИ

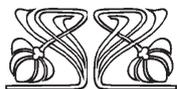
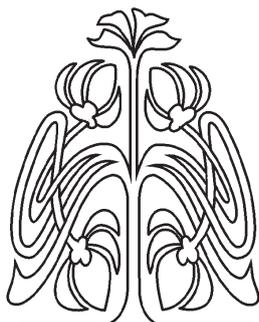
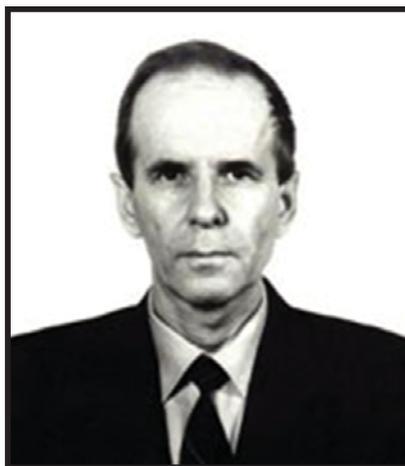
ПАМЯТИ ПРОЗОРКЕВИЧА АЛЕКСАНДРА ВАСИЛЬЕВИЧА

The Memory of Prozorkevich Alexandr Vasil'evich

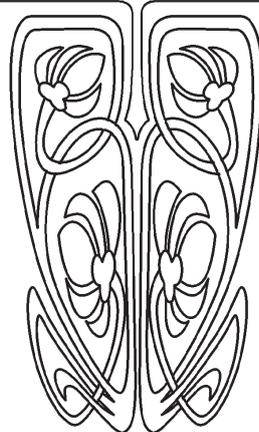
15 октября 2013 г. ушел из жизни профессор кафедры общей физики Александр Васильевич Прозоркевич, талантливый ученый, замечательный преподаватель, прекрасной души человек. Физический факультет потерял одного из своих ведущих ученых.

Александр Васильевич родился 1 января 1947 г. в г. Калининграде в семье кадрового военного. В 1970 г. окончил физический факультет Саратовского государственного университета (СГУ), специализируясь по кафедре теоретической физики у проф. М. А. Ковнера. Военную службу прошел на Дальнем Востоке, где занимался ремонтом и обслуживанием радиолокационных станций. В последующем полученные здесь навыки позволяли ему прекрасно разбираться в работе сложных современных приборов и ремонтировать их. Это оказалось очень ценным качеством в условиях кафедры общей физики, где Александр Васильевич работал последние годы.

Вслед за своим талантливым однокашником Рафиком Ханнафиевичем Амировым (его совместная со С. А. Смолянским и Л. Ш. Шехтером работа 1974 года, в которой был получен интеграл столкновений с учетом влияния внешнего поля на процесс рассеяния частиц, вошла в учебники по современной кинетической теории) Александр Васильевич поступил в аспирантуру по теоретической физике к С. А. Смолянскому, бывшему в ту пору доцентом кафедры теоретической и ядерной физики, которой заведовал проф. Александр Самойлович Шехтер. Александр Васильевич принял самое активное участие в разработке новых методов в статистической механике неравновесных процессов, предложенных одним из ведущих физиков-теоретиков того времени и ближайших сотрудников академика Н. Н. Боголюбова профессором Дмитрием Николаевичем Зубаревым (МИАН СССР им. В. А. Стеклова). Идея состояла в развитии этих эффективных методов для описания материи, находящейся в экстремальных условиях при высокой температуре и плотности. Это направление было инспирировано научными интересами чл.- корр. АН СССР



ПРИЛОЖЕНИЯ





Давида Абрамовича Киржница (теоретический отдел ФИАН СССР им. П. Н. Лебедева), который в ту пору разрабатывал теорию релятивистских фазовых переходов в равновесных условиях. В тот период в группе, возглавляемой С. А. Смолянским, были выполнены работы, не потерявшие своей значимости и по сей день (оценки вязкости ультрарелятивистских газов, ковариантные методы описания кинетической и гидродинамической стадий эволюции материи и т.д.). В 1981 г. Александр Васильевич защитил кандидатскую диссертацию «Метод неравновесного статистического оператора в релятивистской кинетике».

После окончания аспирантуры Александр Васильевич долгое время работал на кафедре физики в Саратовском высшем военно-командном училище в должности доцента, а в последние годы существования училища, расформированного в 2003 г., был заведующим этой кафедрой. В то же время он не прекращал рабочих контактов с группой проф. С. А. Смолянского. В 2004 г. он перешел на работу на физический факультет СГУ.

В 1997 г. по инициативе проф. Г. Рёпке и С. Шмидта (университет г. Росток, Германия) эта группа стала активно заниматься проблемой вакуумного рождения частиц под воздействием сильных полей различной природы – электромагнитных, глюонных, гравитационных (динамический эффект Швингера). В этих исследованиях Александр Васильевич принял непосредственное активное участие. Можно сказать, что доля его участия в последние годы постоянно возрастала. В этих исследованиях принимали столь же активное участие более молодые талантливые участники группы, аспиранты и студенты Д. В. Винник, А. Д. Панферов, В. В. Скоков, А. В. Филатов и другие. Это было время творческого подъема и романтической увлеченности – ведь группа занималась самыми актуальными проблемами современной фундаментальной физики: вакуумным рождением кварк-глюонной плазмы при соударении ультрарелятивистских тяжелых ионов, генерацией электрон-позитронной плазмы в фокусном пятне встречных пучков сверхмощных лазеров и т.д. Эти проблемы требовали совершенно новых подходов, основанных на кинетическом описании материи в присутствии сверхсильных полей. Традиционные методы теории возмущений здесь оказывались непригодными и возникала насущная проблема непertурбативного описа-

ния такого рода систем. Эти исследования проводились совместно с учеными из ЛТФ ОИЯИ (проф. В. Д. Тонеев, проф. В. Н. Первушин) и ведущими учеными из зарубежных стран (Г. Рёпке, С. Шмидт, Д. Блашке и др.). Такая работа требовала предельной самоотдачи, и Александр Васильевич здесь занимал, благодаря своей исключительной работоспособности и самокритичности, одно из лидирующих положений в группе. Работы по этой тематике публиковались в ведущих научных журналах России, Европы и США. Некоторые из них получили всеобщее признание и высокий индекс цитируемости и продолжают оставаться актуальными и сейчас.

Александр Васильевич стал одним из ведущих физиков-теоретиков в этой области. Он владел всеми необходимыми методами современной теоретической физики и был в этом отношении универсальным ученым. Его заслуги общепризнаны. Свидетельством его высокого профессионализма были его многочисленные зарубежные поездки. В таком сочетании многообразных методов теоретической физики с совершенным знанием компьютерных методов исследования сложных систем открывались удивительные перспективы более глубокого аналитического познания природы – недостижимой цели, которой Александр Васильевич следовал всю свою творческую жизнь. Только за последний год с его участием были опубликованы либо готовились к печати такие работы, как

- электромагнитная структура физического вакуума на коротких расстояниях;
- необратимое поведение некоторых открытых систем на основе обратимых по времени уравнений движения;
- метод ВКБ в электродинамике сильных полей.

Александр Васильевич размышлял над еще более амбициозными идеями...

В последние годы жизни Александр Васильевич много сил уделял работе на посту ответственного секретаря в редакционной коллегии журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика». Его внимание и доброжелательность в работе с авторами в значительной мере способствовали повышению качества публикуемых работ.

Александр Васильевич Прозоркевич прожил жизнь под высоким творческим напряжением. Д. Быков писал, что «жить надо так, чтобы до смерти устать». Александр Васильевич времена-



ми действительно уставал, но всегда находил в себе силы, чтобы приподниматься над обыденностью повседневного существования и с удив-

лением и любопытством стараться еще немного узнать о том, как же все-таки устроена Природа. Светлая ему память!

Проф. Г. Рёнке (Росток, Германия), проф. С. Шмидт (Юлих, Аахен, Германия), проф. Б. Кемпфер (Дрезден, Германия)

Проф. Д. Блашке (Вроцлав, Польша), д-р Т. Клен (Вроцлав, Польша)

Объединенный Институт Ядерных Исследований (Дубна): проф. В. К. Лукьянов, проф. В. Д. Тонеев, проф. Ю. Л. Калиновский, проф. Л. В. Калиновская, проф. С. И. Виницкий, д-р физ.-мат. наук О. Григорян

Саратовский государственный университет: проф. С. А. Смолянский, чл.-корр. РАН Д. И. Трубецков, проф. В. М. Аникин, проф. А. Г. Лазерсон, проф. Л. М. Бабков, проф. Д. А. Усанов, проф. А. А. Игнатъев, проф. М. В. Давидович, проф. В. С. Ильин, доц. В. В. Дмитриев, доц. А. В. Тараканов, доц. А. Д. Панферов, доц. С. В. Овчинников, доц. Н. А. Бойкова, доц. Л. Л. Страхова, д-р физ.-мат. наук А. Г. Лавкин, вед. инженер С. В. Ильин, инженер В. Н. Комаров

ПАМЯТИ МАКСИМОВОЙ ИРИНЫ ЛЕОНИДОВНЫ

The Memory of Maximova Irina leonidovna



8 ноября 2013 г. после тяжелой продолжительной болезни ушла из жизни доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и биофотоники физического факультета Саратовского государственного университета

им. Н. Г. Чернышевского Максимова Ирина Леонидовна. Талантливый ученый, прекрасный преподаватель, отличный товарищ.

Ирина Леонидовна родилась 29 ноября 1959 г. в г. Саратове в семье инженеров. После окончания средней школы № 76 поступила учиться на физический факультет Саратовского государственного университета (СГУ), который окончила в 1982 г. по специальности «Физика» (специализация «Оптика и спектроскопия»). Во время учебы Ирина Леонидовна проявила огромное трудолюбие, стремление к новым знаниям, интерес к научной работе, всегда была очень деликатным, скромным человеком. Эти качества она сохранила в течение всей своей жизни.

Проработав несколько месяцев в СКБ «Союзгазавтоматика», Ирина Леонидовна в 1983 г. перешла в ОКБМ ПО «Тантал» на должность инженера, где и началась ее активная научная деятельность под руководством ее супруга кандидата физико-математических наук Л. П. Шубочкина и доктора физико-математических наук, профессора СГУ В. В. Тучина. В то время научная группа, в которую входила Ирина Леонидовна, активно сотрудничала с Клиникой глазных болезней Саратовского государственного медицинского университета им. В. И. Разумовского. Такое творческое объединение специалистов – физиков, инженеров, врачей-офтальмологов – имело огромный успех, позволяя получать научные результаты высочайшего уровня. Именно в это время сформировалось основное направление научных интересов Максимовой И. Л. – оптика рассеивающих сред и биологических тканей.

В 1986 г. Ирина Леонидовна поступила в очную аспирантуру Саратовского университета и в 1991 г. успешно защитила диссертацию «Концентрационные эффекты при рассеянии света на системах биочастиц» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 «Оптика» (научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор СГУ В. В. Тучин).

С 1991 по 2001 г. Ирина Леонидовна работала в Саратовском филиале Института радио-



техники и электроники им. В. А. Котельникова РАН сначала в качестве научного сотрудника, а затем – старшего научного сотрудника лаборатории СФ-8. В этот же период с 1996 по 2000 г. она была докторантом кафедры оптики СГУ, а также занималась преподавательской деятельностью на кафедре прикладной оптики и спектроскопии СГУ в качестве доцента по совместительству.

В 2001 г. Максимова Ирина Леонидовна перешла на постоянную работу в Саратовский государственный университет, где она служила сначала в должности доцента, а с 2003 г. – в должности профессора кафедры оптики и биофотоники.

В 2003 г. она успешно защитила диссертацию «Рассеяние света биотканями и другими дисперсными системами с различной степенью пространственной упорядоченности» на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 03.00.02 – «Биофизика». В 2010 г. Ирина Леонидовна получила ученое звание профессора.

В последние годы Ирина Леонидовна активно сотрудничала с Институтом биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Институтом проблем точной механики и управления РАН, Саратовским государственным медицинским университетом им. В. И. Разумовского и Первой Ветеринарной клиникой г. Саратова. Ее талант и энергия позволили ей

добиться больших успехов и уважения коллег и учеников у нас в стране и за рубежом. Материалы ее исследований послужили основой для многих монографий, изданных в России и за рубежом с ее участием. Ее публикации имеют высокий индекс цитируемости.

В последние годы жизни профессор Максимова И. Л. отдала весь свой талант и силы на развитие нового научного направления – нанобиофотоники – и добилась серьезных результатов в области фототермической деструкции раковых опухолей с помощью золотых наночастиц и лазерного излучения.

Максимова Ирина Леонидовна – автор более 100 научных трудов, под ее научным руководством защищено 5 кандидатских диссертаций. В 2013 г. профессор Максимова И. Л. была отмечена как лучший научный руководитель аспирантских работ СГУ. Ее лекции для студентов и научных работников отличались глубиной проработки материала и ясностью изложения. В области оптики рассеивающих сред и биологических тканей она была одним из ведущих специалистов в нашей стране и за рубежом.

Она очень хотела жить и имела разнообразные планы – профессиональные и семейные, которые теперь смогут реализоваться только через усилия ее коллег и близких людей.

Светлая память о Максимовой Ирине Леонидовне – замечательном человеке и ученом – навсегда сохранится в наших сердцах.

*Сотрудники, аспиранты, студенты кафедры оптики и биофотоники
Саратовского государственного университета*



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Александров Владимир Алексеевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, аспирант. E-mail: alexandorvVA@gmail.com

Анищенко Вадим Семёнович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра радиофизики и нелинейной динамики, заведующий кафедрой. E-mail: wadim@info.sgu.ru

Астахов Сергей Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра радиофизики и нелинейной динамики, доцент. E-mail: s.v.astakhov@gmail.com

Бегинин Евгений Николаевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра нелинейной физики, доцент. E-mail: ben@sgu.ru

Белобровая Ольга Яковлевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, лаборатория микроэлектроники, старший научный сотрудник. E-mail: dibilenko@gmail.com

Березин Валентин Иванович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра прикладной физики, профессор. E-mail: berezinvi@yandex.ru

Биленко Давид Исаакович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, профессор. E-mail: dibilenko@gmail.com

Бирюкова Надежда Игоревна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра радиофизики и нелинейной динамики, студентка. E-mail: biryukovanadezhda@gmail.com

Боев Ярослав Игоревич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра радиофизики и нелинейной динамики, инженер. E-mail: boev.yaroslav@gmail.com

Буланов Михаил Сергеевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, аспирант. E-mail: bulanov.michael@gmail.com

Вениг Сергей Борисович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, заведующий кафедрой. E-mail: sergey.venig@gmail.com

Веселов Александр Георгиевич – Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, заведующий лабораторией. E-mail: alexas80@bk.ru

Видяшева Ирина Викторовна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, отдел клеточной инженерии, старший научный сотрудник. E-mail: Irinabiochemist@yandex.ru

Воронин Денис Викторович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра физики полупроводников, аспирант. E-mail: devoronin@yandex.ru

Гавва Светлана Павловна – Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., кафедра приборостроения, профессор. E-mail: gavvasp@mail.ru

Галушка Виктор Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, отдел нанотехнологий, инженер. E-mail: dibilenko@gmail.com

Герман Сергей Викторович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра физики полупроводников, аспирант. E-mail: german0709@rambler.ru

Глуховской Евгений Геннадиевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, доцент. E-mail: glukhovskoy@gmail.com

Горбачев Илья Андреевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, аспирант. E-mail: iliyagorbachev@mail.ru

Горин Дмитрий Александрович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра физики полупроводников, профессор. E-mail: gorinda@mail.ru

Горячева Ирина Юрьевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра общей и неорганической химии, профессор. E-mail: goryachevaiy@mail.ru

Елманов Владимир Иванович – Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, ведущий инженер. E-mail: alexas80@bk.ru

Ермаков Алексей Вадимович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, аспирант. E-mail: oualeksej@yandex.ru

Ерохин Павел Сергеевич – Федеральное казенное учреждение здравоохранения Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (Саратов), младший научный сотрудник. E-mail: rusgapi@microbe.ru

Зайко Юрий Николаевич – Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации, Поволжский институт управления им. П. А. Столыпина (Саратов), кафедра прикладной информатики и информационных технологий, доцент. E-mail: zyrnick@rambler.ru

Иноземцева Ольга Александровна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, доцент. E-mail: inozemtsevaoa@mail.ru

Карсакова Яна Дмитриевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, отдел нанотехнологий, аспирант. E-mail: dibilenko@gmail.com

Ким Виталий Павлович – Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра биофизики, аспирант. E-mail: vp.kim@physics.msu.ru



Кирясова Ольга Александровна – Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, ведущий инженер. E-mail: alexas80@bk.ru

Климова Светлана Александровна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, доцент. E-mail: klimovasa@gmail.com

Кондратьева Ольга Юрьевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, ассистент. E-mail: terinDen@mail.ru

Коннов Николай Павлович – Федеральное казенное учреждение здравоохранения Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (Саратов), главный научный сотрудник. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Кузнецов Олег Святославович – Федеральное казенное учреждение здравоохранения Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (Саратов), научный сотрудник. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Максимова Ирина Леонидовна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра оптики и биофотоники, профессор.

Маляр Иван Владиславович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, старший преподаватель. E-mail: imalyar@yandex.ru

Мельникова Татьяна Евгеньевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, лаборатория микроэлектроники, инженер. E-mail: dibilenko@gmail.com

Митин Дмитрий Михайлович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, аспирант. E-mail: d1_man26@mail.ru

Мысенко Инна Борисовна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, лаборатория микроэлектроники, ст. лаборант. E-mail: dibilenko@gmail.com

Осина Наталья Александровна – Федеральное казенное учреждение здравоохранения Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (Саратов), заведующий лабораторией молекулярной диагностики. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Пеганов Артем Дмитриевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, студент. E-mail: klimovasa@gmail.com

Полянская Валентина Петровна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, лаборатория микроэлектроники, инженер. E-mail: dibilenko@gmail.com

Пулин Виктор Федотович – Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., кафедра физики, доцент. E-mail: pulinvf@mail.ru

Ревзина Елена Мстиславовна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра физики полупроводников, ассистент. E-mail: lesya16@bk.ru

Савонин Алексей Александрович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, отдел электрофор- мования, аспирант. E-mail: savonin@rambler.ru

Садовников Александр Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра электроники, колебаний и волн, ассистент. E-mail: devoronin@yandex.ru

Свенская Юлия Игоревна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра физики полупроводников, инженер. E-mail: yulia_svenskaya@mail.ru

Северюхина Александра Николаевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра физики полупроводников, аспирант. E-mail: navigator.sasha@inbox.ru

Сергеева Алена Сергеевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра физики полупроводников, аспирант. E-mail: alenasergeeva@mail.ru

Сердобинцев Алексей Александрович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, доцент. E-mail: alexas80@bk.ru

Скапцов Александр Александрович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, заведующий отделом наномеханики. E-mail: skaptsov@yandex.ru

Скосырева Татьяна Сергеевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, студент. E-mail: klimovasa@gmail.com

Сперанская Елена Сергеевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра общей и неорганической химии, младший научный сотрудник. E-mail: sperasha@mail.ru

Стецюра Светлана Викторовна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, доцент. E-mail: stetsyurasv@mail.ru

Стрелкова Галина Ивановна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра радиофизики и нелинейной динамики, доцент. E-mail: strelovagi@info.sgu.ru

Терин Денис Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, доцент. E-mail: terinDen@mail.ru

Уткин Денис Валерьевич – Федеральное казенное учреждение здравоохранения Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (Саратов), ведущий научный сотрудник. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Хомутов Геннадий Борисович – Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра биофизики, доцент. E-mail: gbk@mail.ru

Чумаков Алексей Сергеевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, аспирант. E-mail: lehahares@rambler.ru

Щукин Дмитрий Георгиевич – Макс Планк институт коллоидов и границ раздела фаз, Германия, профессор. E-mail: devoronin@yandex.ru

Элькин Павел Михайлович – Энгельский технологический институт Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., кафедра технической физики и информационных технологий, доцент. E-mail: pashaelkin@yandex.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexanrov Vladimir Alexeevich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, PhD student, engineer. E-mail: alexandorVA@gmail.com

Anishchenko Vadim Semenovich – Saratov State University, chair of radiophysics and nonlinear dynamics, head of chair. E-mail: wadim@info.sgu.ru

Astakhov Sergey Vladimirovich – Saratov State University, chair of radiophysics and nonlinear dynamics, associate professor. E-mail: s.v.astakhov@gmail.com

Beginin Evgeny Nikolaevich – Saratov State University, chair of nonlinear physics, associate professor. E-mail: ben@sgu.ru

Belobrova Olga Yakovlevna – Saratov State University, laboratory of microelectronics, chief researcher. E-mail: dibilenko@gmail.com

Berezin Valentin Ivanovich – Saratov State University, chair of applied physics, professor. E-mail: berezinvi@yandex.ru

Bilenko David Isaakovich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, professor. E-mail: dibilenko@gmail.com

Biryukova Nadezhda Igorevna – Saratov State University, chair of radiophysics and nonlinear dynamics, student. E-mail: biryukovana-dezhda@gmail.com

Boev Yaroslav Igorevich – Saratov State University, chair of radiophysics and nonlinear dynamics, engineer. E-mail: boev.yaroslav@gmail.com

Bulanov Michael Sergeevich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, PhD student. E-mail: bulanov.michael@gmail.com

Chumakov Alex Sergeevich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, PhD student. E-mail: lehahares@rambler.ru

Elkin Pavel Mikhaylovich – Engels Technologi Institute of Saratov State Technical University, department of technical physics and informational technologies, lecturer. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Elmanov Vladimir Ivanovich – Saratov Branch of the V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, chief engineer. E-mail: alexas80@bk.ru

Ermakov Alex Vadimovich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, PhD student. E-mail: oualeksej@yandex.ru

Erokhin Pavel Sergeevich – Russian Research Anti-Plague Institute «Microbe» (Saratov), laboratory of diagnostic technologies, junior researcher. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Galushka Viktor Vladimirovich – Saratov State University, educational and scientific institute nanostructures and biosystems, department of nanotechnology, engineer. E-mail: dibilenko@gmail.com

Gavva Svetlana Pavlovna – Saratov State Technical University, department of instrumentation, professor. E-mail: gavvasp@mail.ru

German Sergey Viktorovich – Saratov State University, chair of semiconductors physics, PhD student. E-mail: german0709@rambler.ru

Glukhovskoy Evgeny Gennadievich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, associate professor. E-mail: glukhovskoy@gmail.com

Gorbachev Ilya Andreevich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, PhD student. E-mail: iliyagorbachev@mail.ru

Gorin Dmitry Alexandrovich – Saratov State University, chair of semiconductors physics, professor. E-mail: gorinda@mail.ru

Goryacheva Irina Yur'evna – Saratov State University, chair of general and inorganic chemistry, professor. E-mail: goryachevai@mail.ru

Inozemtseva Olga Alexandrovna – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, associate professor. E-mail: inozemtsevaoa@mail.ru

Karsakova Yana Dmitrievna – Saratov State University, educational and scientific institute nanostructures and biosystems, department of nanotechnology, PhD student. E-mail: dibilenko@gmail.com

Khomutov Gennady Borisovich – Moscow State University, physical faculty, chair of biophysic, associate professor. E-mail: gbk@mail.ru

Kim Vitaly Pavlovich – Moscow State University, physical faculty, chair of biophysic, PhD student. E-mail: vp.kim@physics.msu.ru

Kiriasova Olga Alexandrovna – Saratov Branch of the V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, chief engineer. E-mail: alexas80@bk.ru

Klimova Svetlana Alexandrovna – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, associate professor. E-mail: klimovasa@gmail.com

Kondratieva Olga Yrevna – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, assistant. E-mail: terinDen@mail.ru

Konnov Nikolay Pavlovich – Russian Research Anti-Plague Institute «Microbe» (Saratov), laboratory of diagnostic technologies, chief researcher. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Kuznetsov Oleg Svyatoslavovich – Russian Research Anti-Plague Institute «Microbe» (Saratov), laboratory of diagnostic technologies, research associate. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Maksimova Irina Leonidovna – Saratov State University, chair of optics and biophotonics, professor

Malyar Ivan Vladislavovich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, senior lecturer. E-mail: imalyar@yandex.ru



Melnikova Tatiana Evgenievna – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, laboratory of microelectronic, engineer. E-mail: dibilenko@gmail.com

Misenko Irina Borisovna – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, laboratory of microelectronic, senior laboratory. E-mail: dibilenko@gmail.com

Mitin Dmitry Michailovich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, PhD student. E-mail: d1_man26@mail.ru

Osina Natalia Aleksandrovna – Russian Research Anti-Plague Institute «Microbe» (Saratov), laboratory of molecular diagnostics, chief of laboratory. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Peganov Artem Dmitrievich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, student. E-mail: klimovasa@gmail.com

Polyanskaya Valentina Petrovna – Saratov State University, laboratory of microelectronic, engineer. E-mail: dibilenko@gmail.com

Pulin Victor Fedotovitch – Saratov State Technical University, chair of physics, associate professor. E-mail: pulinvf@mail.ru

Revzina Elena Mstislavovna – Saratov State University, chair of semiconductors physics, assistant. E-mail: lesya16@bk.ru

Sadovnikov Alexander Vladimirovich – Saratov State University, chair of electronic, oscillations and waves, assistant. E-mail: devoronin@yandex.ru

Savonin Alex Alexandrovich – Saratov State University, educational and scientific institution nanostructures and biosystems, department electroforming, PhD student. E-mail: savonin@rambler.ru

Serdobincev Aleksey Aleksandrovich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, associate professor. E-mail: alexas80@bk.ru

Sergeeva Alena Sergeevna – Saratov State University, chair of semiconductors physics, PhD student. E-mail: alenasergeeva@mail.ru

Severyukhina Alexandra Nikolaevna – Saratov State University, chair of semiconductors physics, PhD student. E-mail: navigator.sasha@inbox.ru

Shchukin Dmitry Georgievich – Max Plank Institute of colloids and interfaces, Germany, professor. E-mail: devoronin@yandex.ru

Skaptsov Alexander Alexandrovich – Saratov State University, educational and scientific institution nanostructures and biosystems, head of the nanomechanic department. E-mail: skaptsov@yandex.ru

Skosyreva Tatiana Sergeevna – Saratov State University, student, chair of material science, technology and quality management, student. E-mail: klimovasa@gmail.com

Speranskaya Elena Sergeevna – Saratov State University, chair of general and inorganic chemistry, junior researcher. E-mail: sperasha@mail.ru

Stetsyura Svetlana Viktorovna – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, associate professor. E-mail: stetsyurasv@mail.ru

Strelkova Galina Ivanovna – Saratov State University, chair of radiophysics and nonlinear dynamics, associate professor. E-mail: strelkovagi@info.sgu.ru

Svenskaya Julia Svenskaya – Saratov State University, chair of semiconductors physics, engineer. E-mail: yulia_svenskaya@mail.ru

Terin Denis Vladimirovich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, associate professor. E-mail: terinDen@mail.ru

Utkin Denis Valer'evich – Russian Research Anti-Plague Institute «Microbe» (Saratov), laboratory of diagnostic technologies, leading researcher. E-mail: rusrapi@microbe.ru

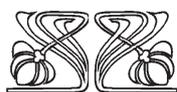
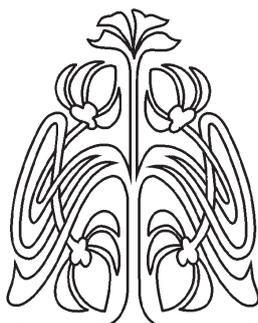
Vidyasheva Irina Viktorovna – Saratov State University, educational and scientific institution nanostructures and biosystems, department of cell engineering, chief researcher. E-mail: Irinabiochemist@yandex.ru

Venig Sergey Borisovich – Saratov State University, chair of material science, technology and quality management, head of chair. E-mail: sergey.venig@gmail.com

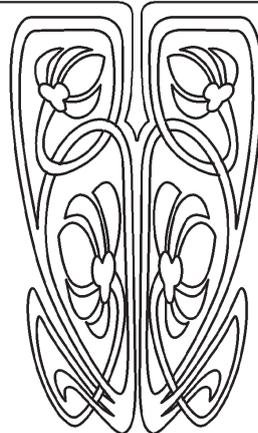
Veselov Alexander Georgievich – Saratov Branch of the V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, head of laboratory. E-mail: alexas80@bk.ru

Voronin Denis Viktorovich – Saratov State University, chair of semiconductors physics, PhD student. E-mail: devoronin@yandex.ru

Zayko Yuri Nikolaevich – Russian Academy of National Economy and State Service under the President of the Russian Federation, P. F. Stolypin Volga Management Institute (Saratov), chair of applied informatics and information technologies in control. reader. E-mail: zyrnick@rambler.ru



ПОДПИСКА



Подписка на II полугодие 2014 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36013,
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.