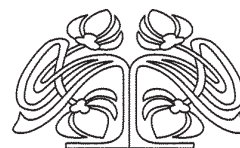




УЧРЕДИТЕЛЬ – САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Научный журнал
2015 Том 15
ISSN 1814-733X
ISSN 1817-3020
Издается с 2001 года

Серия Физика, выпуск 4

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918 и «Ученых записок СГУ» 1923–1962

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Физика

Анищенко В. С., Хохлов А. В. Компенсация потерь в колебательном контуре при использовании инерционных индуктивных и емкостных двухполюсников

5

Машинский К. В., Фатеев Д. В., Попов В. В. Плазмонное детектирование терагерцового излучения в графеновой структуре с двойным решеточным затвором

10

Смирнов А. В., Аткин В. С., Гребенников А. И., Ревзина Е. М., Кондратьева О. Ю., Синёв И. В. Получение сферических микрочастиц вольфрама в поле ультразвуковой волны, в присутствии активатора

13

Вениг С. Б., Махди О. С., Маляр И. В., Синёв И. В., Смирнов А. В., Кисин В. В. Морфология тонких пленок диоксида олова, обладающих газочувствительностью при температуре, близкой к комнатной

17

Бучарская А. Б., Генина Э. А., Башкатов А. Н., Терентюк Г. С., Наволокин Н. А., Маслякова Г. Н., Хлебцов Н. Г., Хлебцов Б. Н., Тучин В. В. Морфологические изменения перевитой саркомы С45 при фотодинамической терапии с использованием нанокompозитов на основе золотых наностержней

22

Сидак Е. В., Смирнов Д. А., Безручко Б. П. Метод моделирования фазовой динамики для оценки запаздывающих связей между нелинейными осцилляторами при учете влияния амплитуд

28

Швачкина М. Е., Правдин А. Б. Об использовании оптического просветления при укреплении склеры методом фотосшивания коллагена

37

Березин К. В., Новоселова А. В., Чернавина М. Л., Березин В. И., Новоселов В. В. Расчет масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей

41

Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Ивлиева И. В. ИК спектры салолла и их интерпретация на основе молекулярного моделирования

44

Приложения

Хроника

Вениг С. Б. К 10-летию факультета nano- и биомедицинских технологий

55

Сведения об авторах

58

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. Зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-56150 от 15 ноября 2013 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36015, раздел 39 «Физико-математические науки. Химические науки». Журнал выходит 4 раза в год

Заведующий редакцией
Бучко Ирина Юрьевна

Художник
Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист
Степанова Наталия Ивановна

Верстка
Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор
Ковалева Наталья Владимировна

Корректор
Юдина Инна Геннадиевна

Адрес учредителя и редакции:
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89
E-mail: izvestiya@sgu.ru

Подписано в печать 10.12.2015.
Формат 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 7,44 (8,0).
Тираж 500 экз. Заказ 199-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.
Адрес типографии:
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский государственный университет, 2015



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, объемом 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.

Редколлегия 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 заголовков, 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.

Почтовый адрес редакции: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, физический факультет, журнал «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика», главному редактору.

Электронный адрес: fizika.sgu@bk.ru; fiz@sgu.ru. Сайт журнала: fizika.sgu.ru

CONTENTS

Scientific Part

Physics

Anishchenko V. S., Khokhlov A. V.

Compensation for Losses in a Resonant Circuit when Using Inertial Inductive and Capacitive Two-poles 5

Mashinsky K. V., Fateev D. V., Popov V. V.

Plasmonic Rectification of Terahertz Radiation in a Grating-gated Graphene 10

Smirnov A. V., Atkin V. S., Grebennikov A. I., Revzina E. M., Kondrateva O. Yu., Sinev I. V.

Production of Tungsten Spherical Microparticles in Ultrasonic Field at Presence an Activator 13

Venig S. B., Mahdi O. S., Malyar, I. V.

Sinev I. V., Smirnov A. V., Kisin V. V.
Morphology of Gas Sensitive Tin Dioxide Thin Films Operating at Room Temperature 17

Bucharskaya A. B., Genina E. A., Bashkatov A. N., Terentyuk G. S., Navolokin N. A., Maslyakova G. N., Khlebtsov N. G., Khlebtsov B. N., Tuchin V. V.

Morphological Changes in Transplanted Sarcoma S45 at Photodynamic Therapy Using Nanocomposites Based on Gold Nanorods 22

Sidak E. V., Smirnov D. A., Bezruchko B. P.

Phase Dynamics Modeling Technique for Estimation of Delayed Couplings between Nonlinear Oscillators Accounting for Influence of Amplitudes 28

Shvachkina M. E., Pravdin A. B.

On the Use of Optical Clearing in Strengthening the Sclera by Collagen Photocrosslinking 37

Berezin K. V., Novoselova A. V., Chernavina M. L.,

Berezin V. I., Novoselov V. V. Calculation of Scale Factors for Quantum-mechanical Force Fields 41

Babkov L. M., Davydova N. A., Ivlieva I. V.

IR Spectra of Salol and theirs Interpretation by Molecular Modeling 44

Appendics

Chronicle

Venig S. B.

The 10th Anniversary of the Faculty of Nano- and Biomedical Technologists 55

Information about the Authors

58



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

Главный редактор

Чумаченко Алексей Николаевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Стальмахов Андрей Всеволодович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Халова Виктория Анатольевна, кандидат физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Балаш Ольга Сергеевна, кандидат экон. наук, доцент (Саратов, Россия)

Бучко Ирина Юрьевна, директор Издательства Саратовского университета (Саратов, Россия)

Данилов Виктор Николаевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ивченков Сергей Григорьевич, доктор соц. наук, профессор (Саратов, Россия)

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

Макаров Владимир Зиновьевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

Прозоров Валерий Владимирович, доктор филол. наук, профессор (Саратов, Россия)

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

Устьянцев Владимир Борисович, доктор филос. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шамионов Раиль Мунирович, доктор психол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биол. наук, профессор (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES»**

Editor-in-Chief – Chumachenko A. N. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Stalmakhov A. V. (Saratov, Russia)

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

Members of the Editorial Board:

Balash O. S. (Saratov, Russia)

Buchko I. Yu. (Saratov, Russia)

Danilov V. N. (Saratov, Russia)

Ivchenkov S. G. (Saratov, Russia)

Kossovich L. Yu. (Saratov, Russia)

Makarov V. Z. (Saratov, Russia)

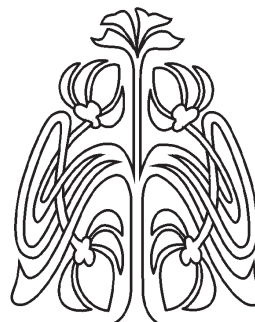
Prozorov V. V. (Saratov, Russia)

Usanov D. A. (Saratov, Russia)

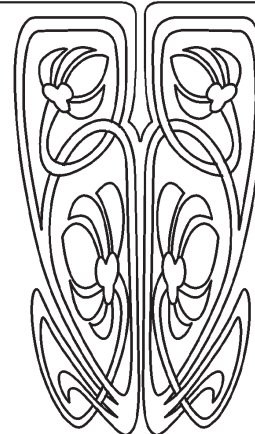
Ustiantsev V. B. (Saratov, Russia)

Shamionov R. M. (Saratov, Russia)

Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**



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

Главный редактор

Усанов Дмитрий Александрович, 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

Ревзина Елена Мстиславовна, кандидат физ.-мат. наук (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

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

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

Вадивасова Татьяна Евгеньевна, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Вениг Сергей Борисович, 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)

Кузнецов Сергей Петрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Лёвин Юрий Иванович, кандидат физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

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

Нефёдов Игорь Сергеевич, доктор физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник университета Аалто (Хельсинки, Финляндия)

Никитов Сергей Аполлонович, доктор физ.-мат. наук, профессор, чл.-корр. РАН (Москва, Россия)

Резчиков Александр Фёдорович, доктор техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН (Саратов, Россия)

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

Сухоруков Глеб Борисович, профессор Университета Королевы Марии (Лондон, Великобритания)

Трубецков Дмитрий Иванович, доктор физ.-мат. наук, профессор, чл.-корр. РАН (Саратов, Россия)

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

Хлебцов Николай Григорьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

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

Шиманский-Гайер Лутц, Ph.D, профессор Гумбольдтского университета (Берлин, Германия)

**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: PHYSICS»**

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

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

Tuchin V. V. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Revzina E. M. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Anikin V. M. (Saratov, Russia)

Babkov L. M. (Saratov, Russia)

Gorokhov A. V. (Samara, Russia)

Gribov L. A. (Moscow, Russia)

Davidovich M. V. (Saratov, Russia)

Filimonov Yu. A. (Saratov, Russia)

Khlebtsov N. G. (Saratov, Russia)

Kudryashov V. P. (Saratov, Russia)

Kuznetsov S. P. (Saratov, Russia)

Levin Yu. I. (Saratov, Russia)

Nefedov I. S. (Helsinki, Finland)

Nikitov S. A. (Moscow, Russia)

Melnikov L. A. (Saratov, Russia)

Rezchikov A. F. ((Saratov, Russia)

Schimanski-Geier L. (Berlin, Germany)

Sharaevsky Yu. P. (Saratov, Russia)

Skripal A. V. (Saratov, Russia)

Sukhorukov G. B. (London, UK)

Trubetskov D. I. ((Saratov, Russia)

Vadivasova T. E. (Saratov, Russia)

Vinitsky S. I. (Dubna, Russia)

Wenig S. B. (Saratov, Russia)



ФИЗИКА

УДК 621.396.1

КОМПЕНСАЦИЯ ПОТЕРЬ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ КОНТУРЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНЕРЦИОННЫХ ИНДУКТИВНЫХ И ЕМКОСТНЫХ ДВУХПОЛЮСНИКОВ

В. С. Анищенко, А. В. Хохлов

Саратовский государственный университет
E-mail: Wadim@info.sgu.ru, hohlov@info.sgu.ru

Введены обобщенные линейные инерционные двухполюсники и рассмотрены собственные колебания в последовательном LCR-контуре с инерционным индуктивным элементом второго порядка. Показано, что введение элемента второго порядка эквивалентно внесению в контур отрицательного трения.

Ключевые слова: колебательный контур, потери, инерционный индуктивный двухполюсник, добротность, отрицательное трение, имитатор индуктивности.

Compensation for Losses in a Resonant Circuit when Using Inertial Inductive and Capacitive Two-poles

V. S. Anishchenko, A. V. Khokhlov

Generalized linear inertial two-poles are introduced, and the eigen-oscillations are considered in a series resonant LCR-circuit with a second-order inertial inductive element. It is shown that the introduction of the second order element is equivalent to entering negative damping into the resonant circuit.

Key words: oscillatory circuit, losses, inertial inductive two-pole, Q-factor, negative damping, inductance simulator.

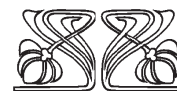
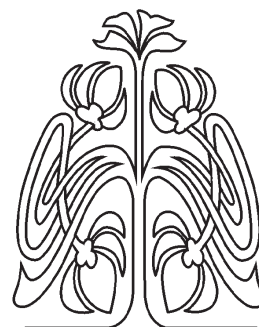
DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-5-9

Простейшими элементами радиоэлектроники являются линейные безынерционные сопротивления, индуктивности и емкости [1, 2]. Практические потребности привели к необходимости исследований и создания нелинейных и инерционных элементов радиоцепей, таких как термисторы, мемристоры, нелинейные емкости и др. [3].

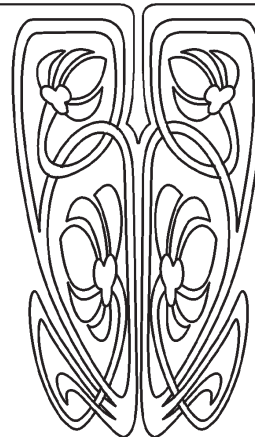
Целью настоящей работы является теоретический и экспериментальный анализ свойств линейных инерционных индуктивности и емкости.

Теоретический анализ. Падение напряжения $U(t)$ на линейном безынерционном индуктивном элементе L при прохождении тока $I(t)$ описывается классическим соотношением $U(t) = R I + L \frac{dI}{dt}$, где R – сопротивление потерь. Если падение напряжения на индуктивном элементе зависит от более высоких производных протекающего тока, то функцию $U(t)$ будем представлять в виде

$$U(t) = R I + L \frac{dI}{dt} + W_L^{(2)} \frac{d^2 I}{dt^2} + W_L^{(3)} \frac{d^3 I}{dt^3} + W_L^{(4)} \frac{d^4 I}{dt^4} + \dots, \quad (1)$$



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





где $W_L^{(i)}$ – постоянные коэффициенты, имеющие соответствующие размерности, $L = \text{const}$. В дальнейшем ограничимся случаем $W_L^{(3)} = W_L^{(4)} = \dots = 0$, т.е. будем считать

$$U(t) = R I + \frac{d}{dt} \left(L I + W_L^{(2)} \frac{dI}{dt} \right). \quad (2)$$

В случаях (1) и (2) индуктивность обладает инерционными свойствами, но остается линейной. Аналогично можно рассмотреть случай инерционной емкости. Если ток $I(t)$, протекающий через емкость C , зависит от более высоких производных воздействующего на него напряжения, то для зависимости $I(t)$ получаем:

$$I(t) = G U + C \frac{dU}{dt} + W_C^{(2)} \frac{d^2 U}{dt^2} + W_C^{(3)} \frac{d^3 U}{dt^3} + W_C^{(4)} \frac{d^4 U}{dt^4} + \dots \quad (3)$$

или в предположении, аналогичном (2),

$$I(t) = G U + \frac{d}{dt} \left(C U + W_C^{(2)} \frac{dU}{dt} \right), \quad (4)$$

где G – проводимость, $C = \text{const}$.

Двухполосники, подчиняющиеся соотношениям (1), (3) будем рассматривать как обобщенные линейные инерционные элементы [4]. Приближения (2), (4) назовем обобщенными реактивными элементами второго порядка. Подобные реактивные элементы высокого порядка были рассмотрены в работах Филиппова [5, 6].

Рассмотрим процесс собственных колебаний в последовательном LCR -контуре с обобщенным индуктивным элементом второго порядка. Пусть емкость C , заряженная до напряжения U_0 , соединена с обобщенным индуктивным элементом, полное падение напряжения на котором описывается выражением (2). Собственные колебания в контуре подчиняются уравнениям

$$L \frac{dI}{dt} + R I + W_L^{(2)} \frac{d^2 I}{dt^2} + \frac{1}{C} \int I dt = 0 \quad (5)$$

или

$$\frac{d^3 I}{dt^3} + A \frac{d^2 I}{dt^2} + B \frac{dI}{dt} + D I = 0, \quad (6)$$

где $A = L/W_L^{(2)}$, $B = R/W_L^{(2)}$, $D = 1/C W_L^{(2)}$. Будем искать решение уравнения (6) в виде $I(t) = I_0 \exp(kt)$. Для определенности выберем следующие значения параметров $R = 1$ Ом, $L = 1$ мГ, $W_L^{(2)} = 9.1$ мкГ·с, т.е. $|W_L^{(2)}| < 0.01 |L|$, $C = 10$ мФ. Получим характеристическое кубическое уравнение:

$$k^3 + 110 k^2 + 110\,000 k + 11 \cdot 10^6 = 0. \quad (7)$$

Решение кубического уравнения (7) по формуле Кардано [7] дает следующие значения корней:

$k_1 = -100.846$, $k_{2,3} = -4.577 \pm j 330.236$, что соответствует следующим решениям уравнения (7):

$$I_1(t) = I_{01} \exp(-100.846t),$$

$$I_2(t) = I_{02} \exp(-4.577t + j330.236t),$$

$$I_3(t) = I_{03} \exp(-4.577t - j330.236t).$$

Первое решение – это экспоненциально затухающее аperiodическое изменение тока, а сумма второго и третьего решений представляет затухающее квазигармоническое колебание $I(t) = I_0 \exp(-4.577t) \cos(330.236t)$. Если $W_L^{(2)} = 10$ мкГ·с, то собственные колебания будут незатухающими, а при $W_L^{(2)} > 10$ мкГ·с они начинают нарастать. Если $W_L^{(2)} = 10,01$ мкГ·с, то $I_1(t) = I_{01} \exp(-100.146t)$, а сумма второго и третьего решений представляет нарастающее колебание $I(t) = I_0 \exp(0.045t) \cos(316.08t)$. С учетом коэффициента затухания -4.577 можно определить добротность колебательной системы как $Q = 330.236/2 \cdot 4.577 = 36$. Если колебательный контур не содержит обобщенного индуктивного элемента второго порядка, т.е. $W_L^{(2)} = 0$, то при заданных L , C и сопротивлении $R = 0.1$ Ом в ней возникнут затухающие колебания вида $I(t) = I_0 \exp(-50t) \cos(312.25t)$.

Таким образом, при использовании в колебательной системе обобщенного индуктивного элемента коэффициент затухания резко уменьшается (4.577 вместо 50). Это означает, что в колебательной системе возникает отрицательное сопротивление, позволяющее уменьшить потери (эквивалентное сопротивление контура $1 - (330.236)^2 W_L^2 \cong 7.6 \cdot 10^{-3}$ Ом) и увеличить добротность контура почти в 100 раз.

Рассмотрим механизм образования отрицательного сопротивления в обобщенном индуктивном элементе более подробно. Для этого сопоставим два индуктивных элемента с одинаковыми значениями параметров L и R , напряжение на одном из которых (рис. 1, а) зависит только от величины тока и его первой производной, а напряжение на втором (обобщенном) индуктивном элементе зависит еще и от второй производной тока. Вторую цепь можно представить соединением индуктивности L , сопротивления R и «индуктивности второго порядка» $W_L^{(2)}$ (рис. 1, б). Тогда полное падение напряжения на первом индуктивном элементе (рис. 1, в) описывается классической формулой, а полное падение напряжения на втором элементе



(рис. 1, *з*) удовлетворяет соотношению (2). При этом, как показывает решение уравнения (6), на процессы, протекающие во втором индуктивном элементе, заметно влияет даже малая величина $W_L^{(2)}$ по сравнению с L .

Так как оба индуктивных элемента обладают резистивным сопротивлением, часть мощности, поступающей от источника тока $I(t)$, расходуется на потери, остальная мощность циркулирует между источником тока и элементами цепи.

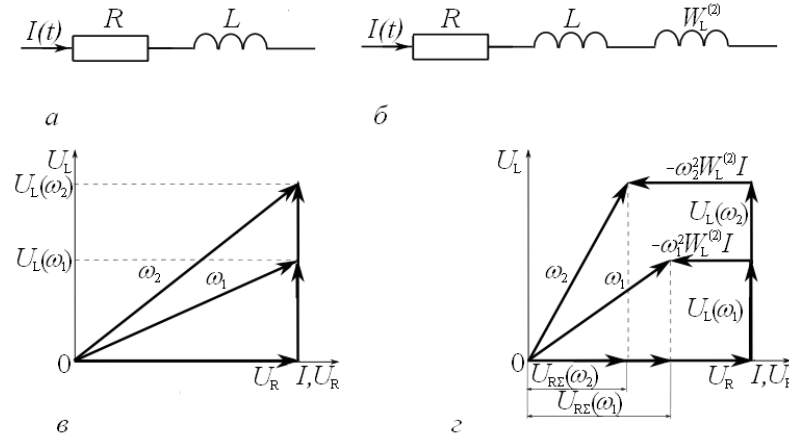


Рис. 1. Электрические схемы простого (*а*) и обобщенного (*б*) индуктивных двухполюсников и диаграммы распределения напряжений в простом (*в*) и обобщенном (*г*) индуктивном двухполюсниках

Когда через обычный двухполюсник (см. рис. 1, *а*) протекает гармонический ток $I(t) = I_m \sin \omega t$, где I_m – амплитуда, ω – частота тока, на сопротивлении R возникает напряжение $U_R = I_m R \sin \omega t$, на индуктивности L – напряжение $U_L = L \frac{dI}{dt} = \omega L I_m \cos \omega t$, а полное напряжение на двухполюснике имеет амплитуду $U = \sqrt{U_R^2 + U_L^2}$ (см. рис. 1, *в*). С ростом частоты воздействия ω амплитуды напряжений U_L и U возрастают, но амплитуда напряжения U_R остается неизменной. Когда такой же ток $I(t)$ поступает на обобщенный индуктивный элемент (см. рис. 1, *б*), на его зажимах возникает напряжение, содержащее согласно (2) три компоненты. На сопротивлении R и на индуктивности L возникают точно такие же напряжения, как в первом случае, т.е. $U_R = I_m R \sin \omega t$ и $U_L = L \frac{dI}{dt} = \omega L I_m \cos \omega t$, а на элементе $W_L^{(2)}$ (см. рис. 1, *г*) напряжение будет:

$$U_W = W_L^{(2)} \frac{d^2 I}{dt^2} = -\omega^2 W_L^{(2)} I_m \sin \omega t = -\omega^2 W_L^{(2)} I.$$

По направлению векторы U_W и U_R противоположны, т.е. «индуктивность второго порядка» создает в цепи отрицательное сопротивление $R_W = -\omega^2 W_L^{(2)}$, а результирующее напряжение $U_{R\Sigma}(\omega, t)$ на суммарном резистивном сопротивлении равно

$$U_{R\Sigma}(\omega, t) = U_R + U_W = (R - \omega^2 W_L^{(2)}) I_m \sin \omega t. \quad (8)$$

Заметим, что подбирая параметры ω и $W_L^{(2)}$, можно получить «идеальный» индуктивный элемент, вообще лишенный потерь. Легко показать, что в емкостном двухполюснике, содержащем параллельное соединение емкости C , резистивной проводимости и «емкости второго порядка» $W_C^{(2)}$, при подключении гармонического напряжения $U(t) = U_m \sin \omega t$, где U_m – амплитуда напряжения, ω – его частота, возникает «отрицательная проводимость» $G_W = -\omega^2 W_C^{(2)}$, а результирующий ток принимает вид

$$I(\omega, t) = I_G + I_C + I_W = (G - \omega^2 W_C^{(2)}) U_m \sin \omega t + \omega C U_m \cos \omega t.$$

При дифференцировании гармонической функции ее фаза поворачивается на угол 90° . При повторном дифференцировании фаза гармонической функции дважды поворачивается на этот угол, и результирующий поворот фазы равен 180° , т.е. знаки напряжения U_W на индуктивности второго порядка $W_L^{(2)}$ и напряжения U_R противоположны, что и объясняет возникновение отрицательного сопротивления.

Эксперимент. Электронная схема имитатора индуктивности второго порядка изображена на рис. 2, *а*. Напряжение на входах схемы записывается в виде



$$U = I R_1 + \frac{1}{C_1} \int_0^t (I + I_1) dt + (I + I_1) R_2 + \frac{1}{C_2} \int_0^t (I + I_1 + I_2) dt + (I + I_1 + I_2) R_3. \quad (9)$$

Если учесть, что напряжения между входами операционных усилителей равны нулю, т.е.

$$I R_1 + \frac{1}{C_1} \int_0^t (I + I_1) dt = 0,$$

$$(I + I_1) R_2 + \frac{1}{C_2} \int_0^t (I + I_1 + I_2) dt = 0,$$

то
$$I_1 = -I - R_1 C_1 \frac{dI}{dt},$$

$$I_2 = R_1 R_2 C_1 C_2 \frac{d^2 I}{dt^2} + R_1 C_1 \frac{dI}{dt}. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9), получим

$$U = R_1 R_2 R_3 C_1 C_2 \frac{d^2 I}{dt^2},$$

и параметр $W_L^{(2)} = R_1 R_2 R_3 C_1 C_2 = R^3 C^2$.

Имитатор индуктивности (см. рис. 2, а) был собран на сдвоенном операционном усилителе TL072A. Конденсаторы C_1 и C_2 имели емкость 0.1 мкФ, резисторы $R_1 = R_2$ – постоянное сопротивление 175 Ом, а резистор R_3 подбирался в зависимости от величины параметра $W_L^{(2)}$. Схема соединения имитатора с последовательным колебательным контуром изображена на рис. 2, б. Источник синусоидального сигнала обладал сопротивлением 1 Ом. Колебательный контур с учетом сопротивления источника имел добротность $Q = 24.85$ и был настроен на частоту 9 070 Гц. Резонансная кривая колебательного контура измерялась с помощью измерителя амплитудно-частотных характеристик СК4-56.

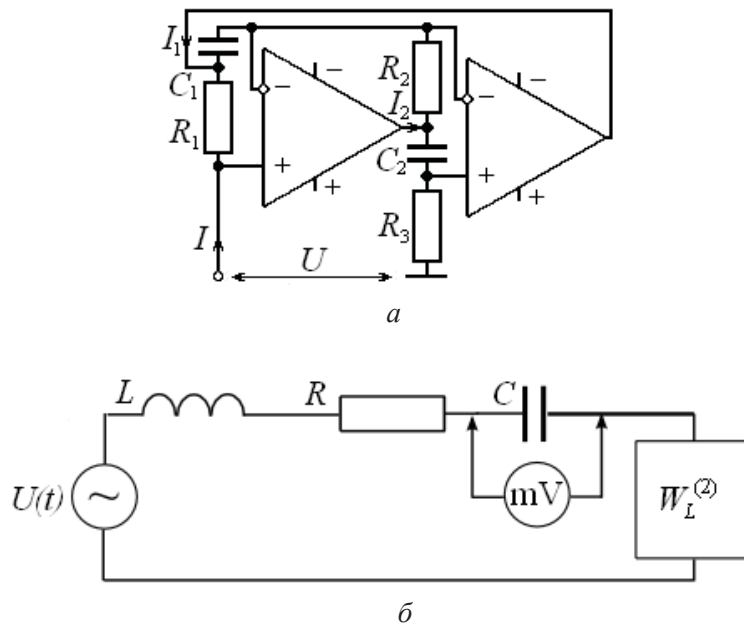


Рис. 2. Электронная схема имитатора индуктивности второго порядка (а) и упрощенная схема измерений в последовательном контуре (б)

Приведенные резонансные кривые колебательного контура представлены на рис. 3 кривой 1 (при отключенном имитаторе индуктивности) и кривой 2 (для колебательного контура с имитатором). Добротность контура Q рассчитывалась по величине полосы пропускания на уровне половинной мощности.

Как следует из рис. 3, использование обобщенной индуктивности привело к увеличению

добротности контура до величины $Q = 112.4$, т.е. в четыре раза. Отметим, что настройка имитатора производилась очень точно, так как при $W_L^{(2)} < 10^{-3}$ мкГн·с добротность контура увеличивалась незначительно, а при $W_L^{(2)} > 9.25 \cdot 10^{-3}$ мкГн·с происходила полная компенсация потерь в контуре и начиналось самовозбуждение на резонансной частоте. Отметим, что полностью аналогичные результаты получены нами с ис-

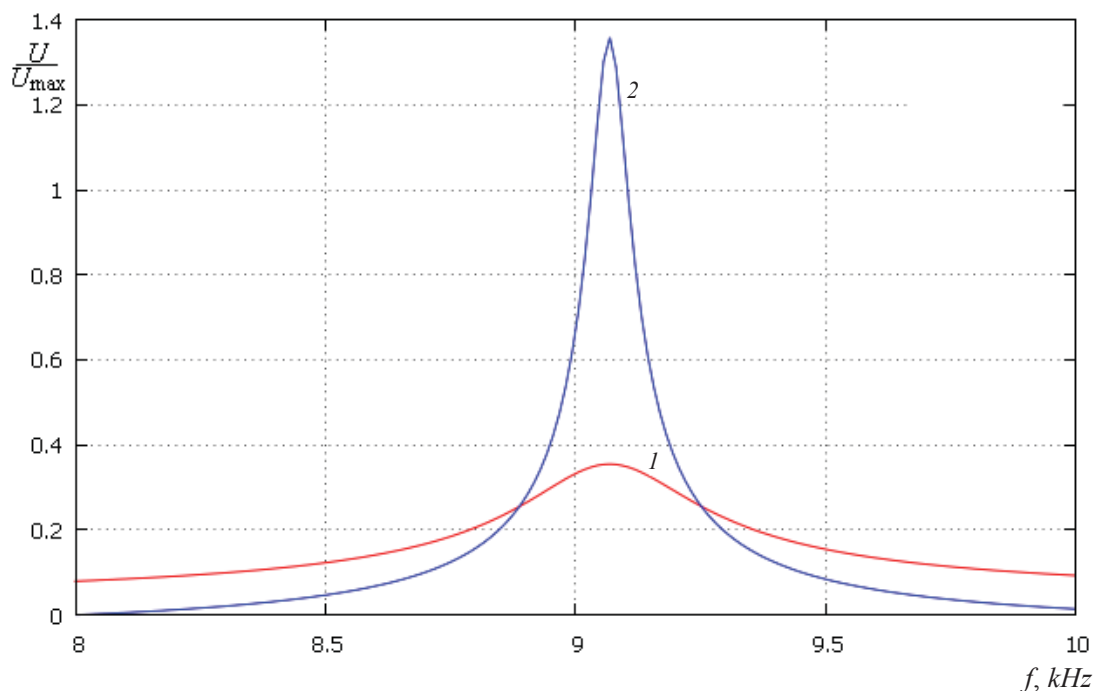


Рис. 3. Резонансные кривые последовательного колебательного контура без индуктивности второго порядка (1) и с индуктивностью второго порядка (2)

пользованием емкостного элемента второго порядка (4). Таким образом, возможность внесения в контур отрицательного трения с помощью обобщенных элементов второго порядка (2) и (4) обоснована нами теоретически и подтверждена экспериментально.

Список литературы

1. Петров К. С. Радиоматериалы, радиокомпоненты и электроника : учеб. пособие. СПб. : Питер, 2003. 506 с.
2. Григорьев Б. И. Элементная база и устройства аналоговой электроники : учеб. пособие. СПб. : СПбГУ ИТМО, 2008 94 с.
3. Itoh M., Chua L. O. Memristor oscillators // Intern. J. of Bifurcation and Chaos. 2008, Vol. 18, № 11. P. 3183–3206.
4. Атабеков Г. И., Купалян С. Д., Тимофеев А. Б., Хохриков С. С. Теоретические основы электротехники. Нелинейные электрические цепи. Электромагнитное поле : учеб. пособие. 6-е изд., стер. СПб. ; М. : Лань, 2010. 432 с.
5. Philippow E. Lineare und nichtlineare Transformationsvierpole – Grundlagen, Ertwurt, Anwendung // Zeitschrift für Elektr. Inform. und Energietechnik. Leipzig, 1977. S. 549–567.
6. Филиппов Е., Качан В. И. Математическое описание и устойчивость цепей с искусственными элементами высокого порядка // Изв. вузов. Энергетика. 1983. № 8. С. 24–27.
7. Курош А. Г. Курс высшей алгебры. 11-е изд. М. : Наука, 1975. С. 314.



УДК 621.315.592

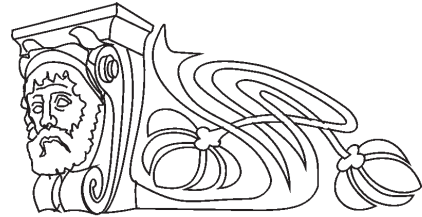
ПЛАЗМОННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ГРАФЕНОВОЙ СТРУКТУРЕ С ДВОЙНЫМ РЕШЕТОЧНЫМ ЗАТВОРОМ

К. В. Машинский¹, Д. В. Фатеев², В. В. Попов^{1,2}

¹Саратовский государственный университет

²Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН

E-mail: konstantin-m92@yandex.ru



Разработана теория плазмонного детектирования терагерцового излучения в графене с металлическим решеточным затвором с асимметричной элементарной ячейкой.

Ключевые слова: плазмон, детектирование, терагерцовое излучение, графен, плазмонное увлечение, фотогальванический ток.

Plasmonic Rectification of Terahertz Radiation in a Grating-gated Graphene

K. V. Mashinsky, D. V. Fateev, V. V. Popov

The theory of the plasmonic rectification of terahertz radiation in a homogeneous graphene gated by a metal grating with an asymmetric unit cell is developed.

Key words: plasmon, rectification, terahertz, graphene, plasmon drag, photovoltaic current.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-10-12

Введение

В последнее время интенсивно изучается плазмонное детектирование терагерцового (ТГц) излучения в двумерных электронных системах (2МЭС) с периодическим решеточным затвором (см. обзор [1]). Известно, что плазмонное детектирование в полупроводниковых гетероструктурах с 2МЭС происходит за счет эффекта плазмонного хвора и/или эффекта увлечения электронов плазменной волной [2]. Рекордные значения чувствительности детектирования ТГц излучения были получены в транзисторной структуре с высокой подвижностью электронов с двойным решеточным затвором [3] за счет возбуждения плазмонов с сильной пространственной асимметрией электрического поля [4]. Однако вследствие малых значений времени рассеяния импульса электронов в полупроводниковых гетероструктурах резонансный режим детектирования ТГц излучения остается труднореализуемым. Перспективным двумерным материалом с точки зрения возбуждения высококачественных плазменных колебаний является графен. Графен представляет собой естественную

2МЭС, обладающую сильными плазмонными нелинейностями [5], некоторые из которых существенно отличаются от существующих в традиционных 2МЭС.

В данной работе развита теория плазмонного детектирования ТГц излучения в графене с металлическим решеточным затвором с асимметричной элементарной ячейкой. Выпрямленный ток вычислен путем решения гидродинамических уравнений для носителей заряда в графене [6] с применением метода теории возмущений [7].

1. Теоретическая модель

Рассмотрим однородный моноатомный слой графена, экранированный двойным периодическим решеточным затвором. Графен расположен на поверхности подложки из SiO_2 и отделен от затворной решетки слоем подзатворного диэлектрика Al_2O_3 (рис. 1). Для внесения асимметрии в элементарную ячейку периодической структуры, металлические электроды разных подрешеток затвора смещены друг относительно друга в плоскости затвора. Внешняя ТГц волна с угловой частотой ω и электрическим полем, поляризованным поперек электродов затворной решетки, падает на структуру (сверху на рис. 1) по нормали к плоскости графенового слоя.

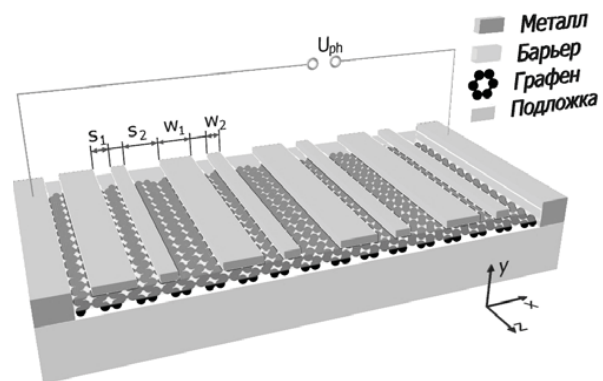


Рис. 1. Схематическое изображение графеновой структуры с двойным решеточным затвором



Дифрагируя на решеточном затворе, внешняя ТГц волна возбуждает плазменные колебания в графене. Движение электронов в плазменной волне описывается гидродинамическими уравнениями:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial n(x,t)v(x,t)}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v(x,t)}{\partial t} + v(x,t)\frac{\partial v(x,t)}{\partial x} + \frac{v(x,t)}{\varepsilon_F(x,t)}\frac{\partial \varepsilon_F(x,t)}{\partial t} = \\ = \frac{ev_F^2}{\varepsilon_F(x,t)}E(x,t) - \frac{v(x,t)}{\tau}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $n(x,t)$ и $v(x,t)$ – соответственно осциллирующая концентрация носителей заряда в графене и их гидродинамическая скорость, $\varepsilon_F(x,t)$ – осциллирующая энергия Ферми в графене, $E(x,t)$ – компонента плазмонного электрического поля в плоскости графена, $v_F = 10^8$ см/с – скорость Ферми в графене, e – элементарный заряд ($e < 0$ для электронов и $e > 0$ для дырок), τ – время релаксации импульса носителей заряда. Уравнения (1) и (2) получены из уравнений работы [6] в пределе малых скоростей носителей заряда $v(x,t) < v_F$ при нулевой температуре. В этом случае импульс носителя заряда в графене определяется выражением

$$p(x,t) = -\text{sgn}(e)\frac{\varepsilon_F(x,t)}{v_F^2}v(x,t).$$

Гидродинамические уравнения (1) и (2) решались методом теории возмущений [7] путем разложения скорости носителей заряда и энергии Ферми по степеням амплитуды действующего на заряды электрического поля, с учетом только линейных и квадратичных членов в ряде теории возмущений. В данном приближении индуцированная плотность тока в графене определяется выражением $j(x,t) = en_0v_1(x,t) + en_1(x,t)v_1(x,t)$, где n_0 – равновесная плотность носителей заряда, $n_1(x,t)$ и $v_1(x,t)$ – линейные поправки соответственно к плотности и скорости носителей заряда в графене.

Используя гармоническую зависимость электрического поля от времени $E(x,t) = E(x)\exp(-i\omega t)$, получаем проводимость графена в первом (линейном) порядке теории возмущений

$$\sigma(\omega) = -\text{sgn}(e)\frac{e^2\tau\varepsilon_F^{(0)}}{\pi\hbar^2(1-i\omega\tau)}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_F^{(0)}$ – равновесная энергия Ферми. Проводимость графена (3) может быть записана в

форме Друде с использованием выражения для коллективной динамической массы носителей заряда в графене $m_F = -\text{sgn}(e)\varepsilon_F^{(0)}/v_F^2$ [8] и связи равновесной энергии Ферми с плотностью носителей заряда в графене $\varepsilon_F^{(0)} = -\text{sgn}(e)\hbar v_F\sqrt{\pi n_0}$ [5]. Усреднение индуцированного тока по времени $j(x,t)$ во втором порядке теории возмущений дает плотность выпрямленного тока в графене

$$j_0 = -\frac{e^3\tau^2v_F^2}{2\pi\hbar^2\omega(\tau^2\omega^2+1)}\sum_{l=1}^{\infty}q_l(|E_l|^2 - |E_{-l}|^2), \quad (4)$$

где E_l – амплитуды пространственных Фурье-гармоник электрического поля плазмона $E(x)$, $q_l = 2\pi l/L$ и l – целые числа. Из уравнения (4) следует, что разностный постоянный фототок существует только в случае различия амплитуд пространственных Фурье-гармоник электрического поля одного порядка $E_l \neq E_{-l}$. Направление выпрямленного тока зависит от типа проводимости в графене (электронной или дырочной). Выражение (4) может быть записано в форме, точно совпадающей с видом этого уравнения для тока плазмонного увлечения в обычной 2МЭС [4] при использовании коллективной динамической массы и равновесной плотности носителей заряда в графене. Однако необходимо отметить, что в отличие от обычных 2МЭС коэффициент перед суммой в уравнении (4) не зависит от равновесной плотности носителей заряда в графене.

2. Результаты и их обсуждение

Плазмонное электрическое поле в графеновой структуре с двойным решеточным затвором, индуцированное падающей ТГц волной, вычислялось в рамках самосогласованного электродинамического подхода [9] с использованием выражения для проводимости графена (3). Расчеты выполнены для структуры с параметрами: $w_1 = 0.5$ мкм, $w_2 = 1$ мкм, $s_1 = 0.5$ мкм, $s_2 = 1$ мкм, $\tau = 5$ пс. На рис. 2 показаны основной и высшие плазмонные резонансы выпрямленного тока и коэффициента поглощения падающей ТГц волны в графеновой структуре с двойным решеточным затвором как функцию от частоты плазмона для двух разных времен релаксации импульса электронов в графене. Эквидистантный спектр возбуждения плазмонных резонансов в структуре, показанный на рис. 2, свидетельствует о возбуждении плазмонных мод с линейной



дисперсией, что характерно для подзатворных плазмонных мод [4]. Асимметричная форма резонансной кривой на рис. 2, б на частоте 2.5 ТГц связана с одновременным возбуждением двух плазмонных мод на подзатворных участках разных затворных подрешеток. Известно, что взаимодействие различных плазмонных мод может приводить к сильной асимметрии плазмонного поля в 2МЭС с двойным решеточным затвором и асимметричной элементарной ячейкой [4].

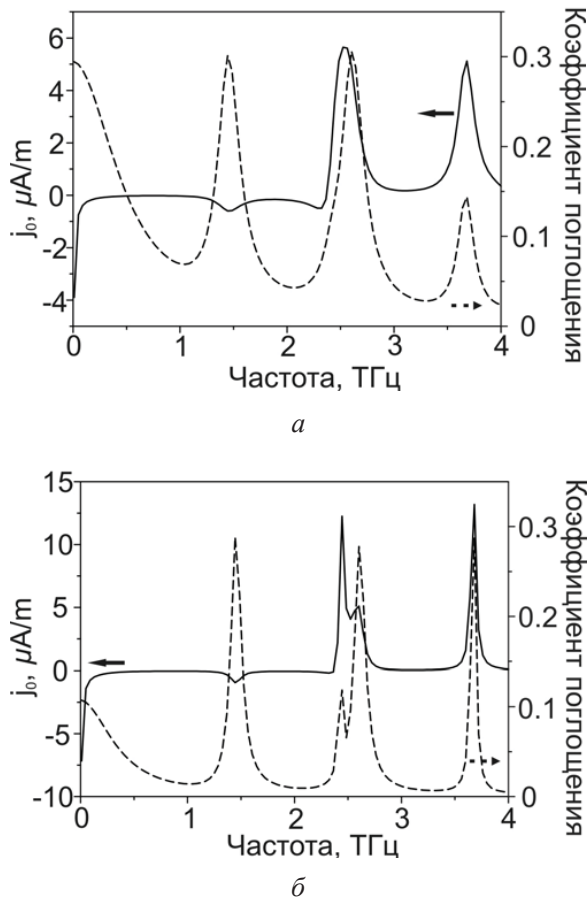


Рис. 2. Плотность выпрямленного тока j_0 и коэффициент поглощения в графене при времени релаксации импульса электрона (а) $\tau = 10^{-12}$ с и (б) $\tau = 5 \cdot 10^{-12}$ с

Как следует из выражения (4), выпрямленный ток растет с увеличением волнового вектора плазмонной моды (т.е. с ростом номера плазмонного резонанса на рис. 2), а его знак означает направление распространения плазменной волны в рассматриваемой структуре. Положительный знак фототока в графене с электронной проводимостью соответствует распространению плазменной волны вдоль оси x . Кроме того, к дополнительному увеличению выпрямленного тока приводит

усиление асимметрии плазмонного поля при антипересечении различных плазмонных мод на частоте около 2.5 ТГц (см. рис. 2).

Заключение

Разработана теория плазмонного детектирования ТГц излучения в однородном графене с решеточным затвором. Показано, что в однородном графене выпрямленный ток появляется в результате дифференциального плазмонного увлечения в графене.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-02-02989).

Список литературы

1. Popov V. V. Plasmon Excitation and Plasmonic Detection of Terahertz Radiation in the Grating-Gate Field-Effect-Transistor Structures // J. Infrared Millim. Terahertz Waves. 2011. Vol. 32. P. 1178.
2. Popov V. V. Terahertz rectification by periodic two-dimensional electron plasma // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. P. 253504.
3. Watanabe T., Boubanga-Tombet S. A., Tanimoto Y., Fateev D., Popov V., Coquillat D., Knap W., Meziani Y. M., Wang Y., Minamide H., Ito H., Otsuji T. InP- and GaAs-Based Plasmonic High-Electron-Mobility Transistors for Room-Temperature Ultrahigh-Sensitive Terahertz Sensing and Imaging // IEEE Sensors Journal. 2013. Vol. 13 (1). P. 89.
4. Popov V. V., Fateev D. V., Ivchenko E. L., Ganichev S. D. Noncentrosymmetric plasmon modes and giant terahertz photocurrent in a two-dimensional plasmonic crystal // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 91. P. 235436.
5. Mikhailov S. A., Ziegler K. Nonlinear electromagnetic response of graphene: frequency multiplication and the self-consistent-field effects // J. Phys. : Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 384204.
6. Rudin S. Non-linear plasma oscillations in semiconductor and Graphene channels and application to the detection of Terahertz signals // Intern. J. High Speed Electron. and Systems. 2011. Vol. 20 (3). P. 567.
7. Aizin G. R., Fateev D. V., Tsybmalov G. M., Popov V. V. Terahertz plasmon photoresponse in a density modulated two-dimensional electron channel of a GaAs/AlGaAs field-effect transistor // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 163507.
8. Svintsov D., Kyurkov V., Ryzhii V., Otsuji T. Hydrodynamic electron transport and nonlinear waves in graphene // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. P. 245444.
9. Fateev D. V., Popov V. V., Shur M. S. Transformation of the plasmon spectrum in a grating-gate transistor structure with spatially modulated two-dimensional electron channel // Semiconductors. 2010. Vol. 44 (11). P. 1406.

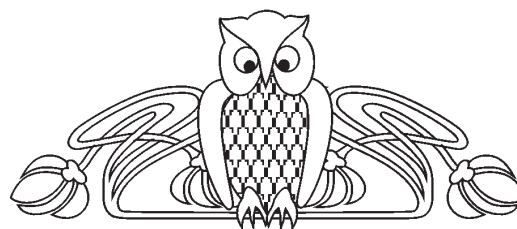


УДК 721.762, 542.06

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМА В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ВОЛНЫ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРА

А. В. Смирнов, В. С. Аткин, А. И. Гребенников,
Е. М. Ревзина, О. Ю. Кондратьева, И. В. Синёв

Саратовский государственный университет
E-mail: smirnov-sgu@yandex.ru



Экспериментально показана возможность формирования сферических микрочастиц вольфрама в среде активатора при воздействии ультразвука. Процесс получения состоит из двух этапов. На первом этапе с помощью центрифугирования суспензии порошка вольфрама со средним размером частиц 0.5 мкм в активаторе-травителе из водного раствора гидроксида калия и гексоцианоферрата калия получались тонкие пластинки вольфрама произвольной формы толщиной 1–3 мкм. На втором этапе, в среде активатора на частицы со средним размером 20 мкм под действием ультразвука наслаивались плоские частицы, полученные на первом этапе. Благодаря обработке в ультразвуке форма получаемых частиц была близка к сферической. Средний размер частиц полученного порошка составил 42.9 мкм.

Ключевые слова: порошковая металлургия, сферические микрочастицы вольфрама.

Production of Tungsten Spherical Microparticles in Ultrasonic Field at Presence an Activator

A. V. Smirnov, V. S. Atkin, A. I. Grebennikov,
E. M. Revzina, O. Yu. Kondrateva, I. V. Sinev

It has been shown by experiments, that spherical tungsten microparticle in etching solution under the ultrasonic exposure is possible. The process of obtaining consists of two stages. At the first stage, by centrifuging a suspension of tungsten powder with an average particle size of 0.5 microns in the activator – etching from a water solution of potassium hydroxide and potassium ferricyanide, obtained tungsten thin plate of any shape, thickness 1–3 micrometers. In the second phase, in the environment of activator on a particle with an average size of 20 micron by the ultrasound laminated flat particles obtained at the first stage. Due to the ultrasound treatment in a form produced particles is close to spherical. The average particle size of the resulting powder was 42.9 micron.

Key words: powder metallurgy, spherical tungsten microparticles.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-13-17

Введение

Микрогабаритные порошки металлов находят широкое применение при создании традиционных, а также при разработке новых материалов методами порошковой металлургии [1]. Другим перспективным способом исполь-

зования микронных и субмикронных порошков металлов является создание на их основе металл-полимерных композиционных материалов. Граница раздела частица металла-полимер, гранулометрический состав исходного порошка металла, а также форма частиц металла имеет сильное влияние на акустические и механические свойства композиционного материала [2, 3]. Возможность управления в широких пределах скоростью звука, а также коэффициентом поглощения делает такие материалы востребованными для применения их в качестве демпфирующих покрытий и согласующих слоёв в пьезоэлектрических преобразователях [4–6].

Целью данной работы была разработка технологии получения сферических микрочастиц вольфрама для дальнейшего использования в качестве наполнителя в металлполимерных композиционных материалах.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовался порошок вольфрама производства Кировоградского завода твердых сплавов марки 20.0 (СТО00196144-0713-2004) со средним размером частиц 20 мкм (рис. 1, а), который подвергался механической обработке шарами из карбида вольфрама с помощью планетарной микромельницы типа Pulverisette-7 (Fritsch, Германия) в течение 12 часов. Средний размер частиц полученного порошка составил 0.5 мкм (рис. 1, б). Морфологический, гранулометрический и энергодисперсионный анализ проводился с использованием электронного растрового микроскопа высокого разрешения MiraII (Tescan, Чехия). Статистические данные по размеру частиц получались с помощью программы Gwyddion и обрабатывались с помощью модуля, созданного на базе программы LabView 8.5.

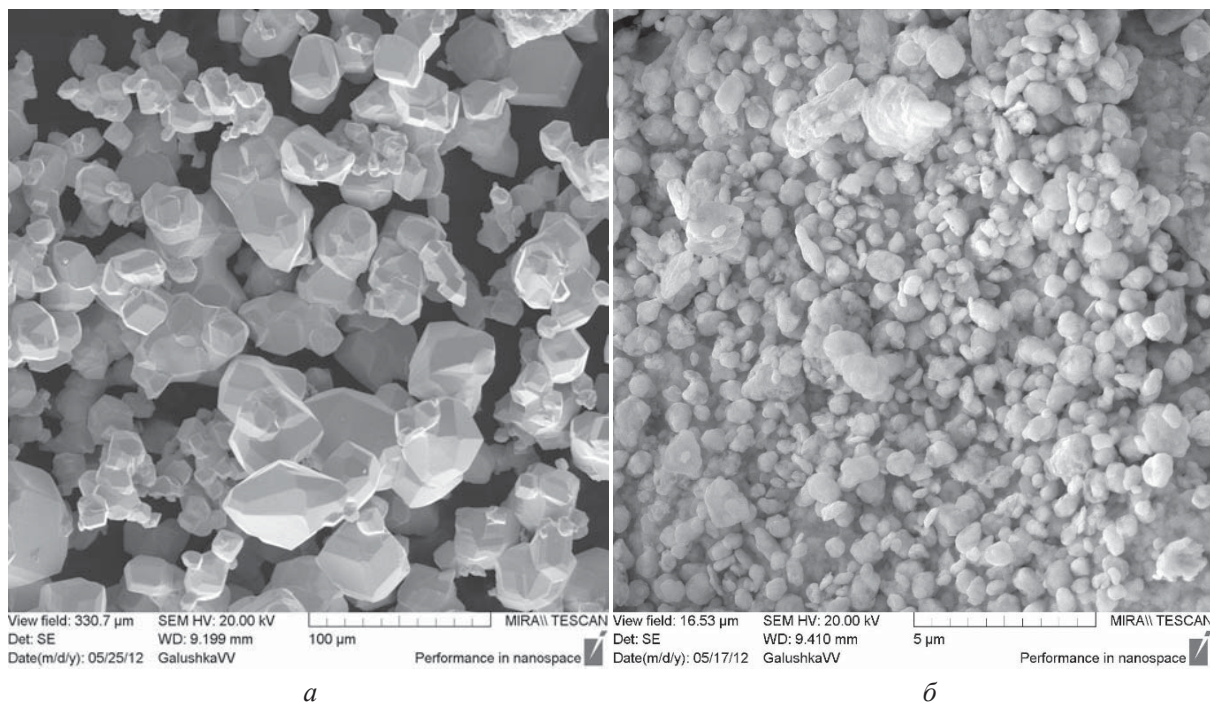


Рис. 1. СЭМ изображение порошков вольфрама до (а) и после (б) механической обработки в планетарной микромельнице

Технологический цикл получения сферических частиц проводился в два этапа. На первом этапе из полученного в результате измельчения порошка вольфрама получали плоские микрочастицы произвольной формы, толщиной 1–3 мкм. Для этого порошок помещался в среду активатора и обрабатывался в ультразвуковой (УЗ) ванне в течение 2 минут. В качестве активатора был выбран травитель, как правило, используемый для выявления границ зёрен вольфрама – водный раствор гексоцианоферрата (III) калия – $\text{KOH}:\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]:\text{H}_2\text{O}$ [7]. Стандартное соотношение компонентов травителя было изменено для уменьшения скорости травления путём увеличения доли H_2O в растворе и составило 1:1:40. Задача травителя в данном исследовании заключалась в активации нарушенного слоя, а не в его травлении. Обработка в УЗ ванне позволила разбить агломераты микрочастиц, образующиеся из-за активной поверхности микрочастиц, представленной нарушенным слоем. После этого обработанная ультразвуком суспензия помещалась в центрифугу Sigma (Германия) и с ускорением 10^4g в течение 15 минут активированные частицы вольфрама осаждались на дно пробирки. Под действием центробежных сил травитель вытеснялся из слоя осаждаемых частиц, активированные частицы сцеплялись друг с другом, и на дне пробирки формировался сплошной слой металла.

После центрифугирования старый травитель заменялся на дистиллированную воду (чтобы остановить процесс травления) и содержимое пробирки вновь обрабатывалось в УЗ ванне в течение 1 минуты. В результате сплошной слой (состоящий из прессованного порошка вольфрама) разрушался в виде плоских микрочастиц произвольной формы, толщиной 1–3 мкм.

На втором этапе частицы исходного порошка в течение 5 минут подвергались обработке в УЗ ванне в присутствии активатора, после чего к ним добавлялся порошок, предварительно высушенных плоских микрочастиц, полученных на первом этапе. Под действием ультразвука микрочастицы большого размера совершали колебательные движения и на их активированную поверхность прилипали пластинки металла, после чего происходило их наслаивание. Благодаря проведению процесса под действием ультразвука форма частиц получилась близкой к сферической. Отделение сферических частиц от общей массы осуществлялось с помощью наждачной бумаги марки М10 (зернистость 7–10 мкм), которая закреплялась на наклонном столике под углом 30 градусов к поверхности, при этом круглые частицы скатывались в заранее подготовленный короб, а плоские под действием силы трения задерживались на поверхности бумаги.



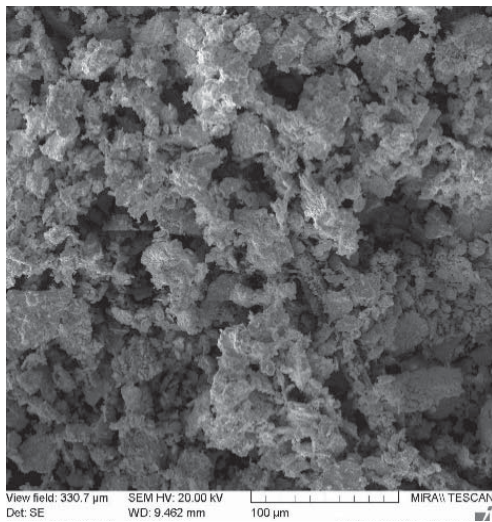
Для анализа строения сферические частицы подвергались сухому травлению в аргоновой плазме. Частицы закреплялись с помощью углеродного скотча, используемого в электронной микроскопии на тонкой медной пластине, и помещались в вакуумную камеру установки VTC, PVD-600 (Южная Корея) в зону эрозии мишени магнетрона. Время травления составило 60 минут. Мощность разряда 250 Вт, давление в камере в процессе травления – 3×10^{-3} мбар.

Результаты эксперимента и их обсуждение

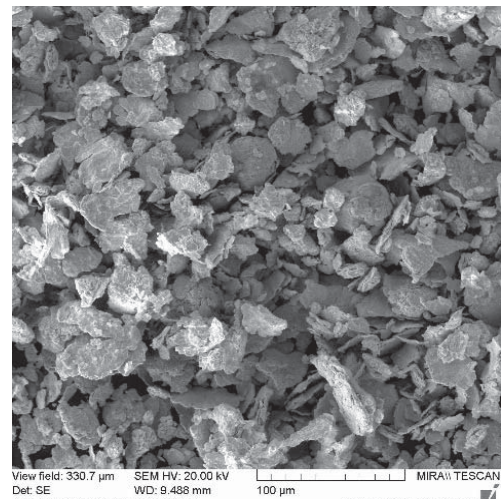
На рис. 2 показаны микрофотографии порошков, соответствующие различным этапам изготовления: первый этап (рис. 2, а) – после

активации поверхности частиц в травителе, до обработки в центрифуге.

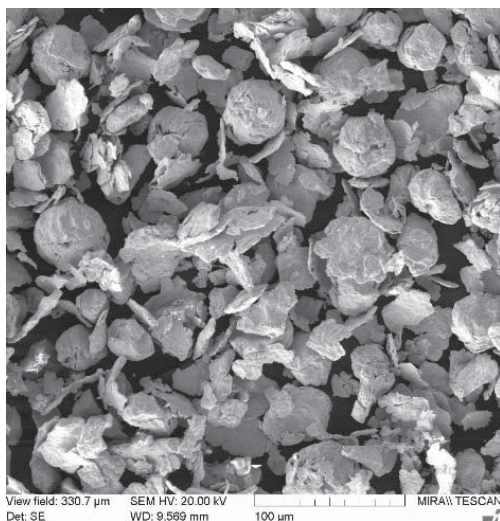
Второй этап (рис. 2, б) – после центрифугирования и обработки в УЗ ванне совместно с микрочастицами большого размера в течение 10 минут – присутствуют как пластинки металла, так и небольшое количество сферических частиц, которое составляло примерно 6 шт. на 1 мм^2 . На рис. 2, в показана микрофотография порошка, полученного после 160 минут обработки, как видно, количество сферических частиц существенно выше и составляет примерно 90 шт. на 1 мм^2 . Микрофотография сферических частиц после отделения представлена на рис. 2, г. Средний размер частиц составлял порядка 42,9 мкм.



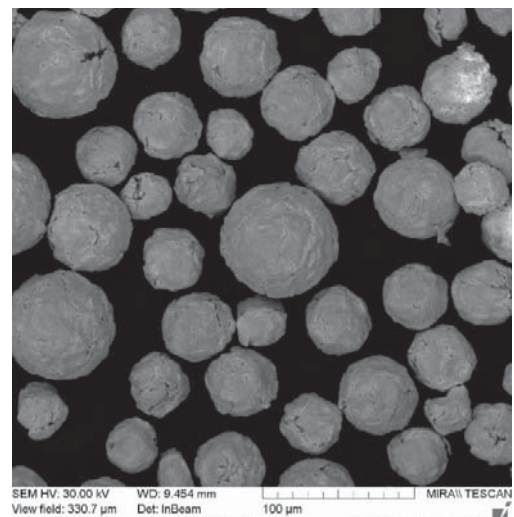
а



б



в



г

Рис. 2. Микрофотографии, полученные на разных этапах формирования: а – после активации поверхности порошка, но до центрифугирования, б – после центрифугирования и совместной обработки в УЗ ванне в течение 10 минут, в – в течение 160 минут, г – порошок вольфрама после отделения сферических частиц



Энергодисперсионный анализ состава микро-частиц показал отсутствие остатков травителя.

На рис. 3 представлены частицы до (слева) и после (справа) травления. Слева на частице

до травления хорошо видно наличие налипших чешуек вольфрама. Справа после травления видно, что в центре микросферы находится частица вольфрама большого размера.

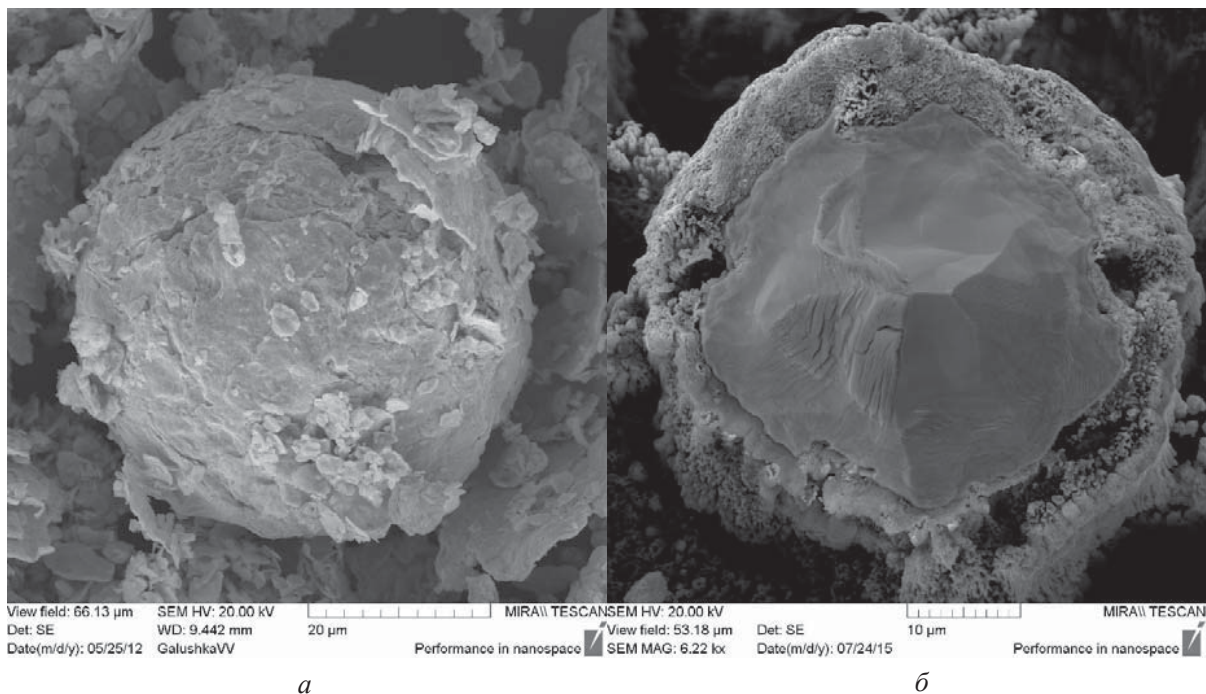


Рис. 3. Микрофотография сферической частицы до (а) и после (б) травления

Толщина оболочек сферических частиц варьируется в диапазоне от 3 до 9 мкм и, вероятно, зависит от времени образования частицы. Т.е. толщина оболочки частиц прямо пропорциональна

времени обработки. На рис. 4 (для наглядности) представлены микрофотографии частиц, подвергнутых сухому травлению со средней толщиной оболочки (слева направо) 3, 5.3 и 9 мкм.

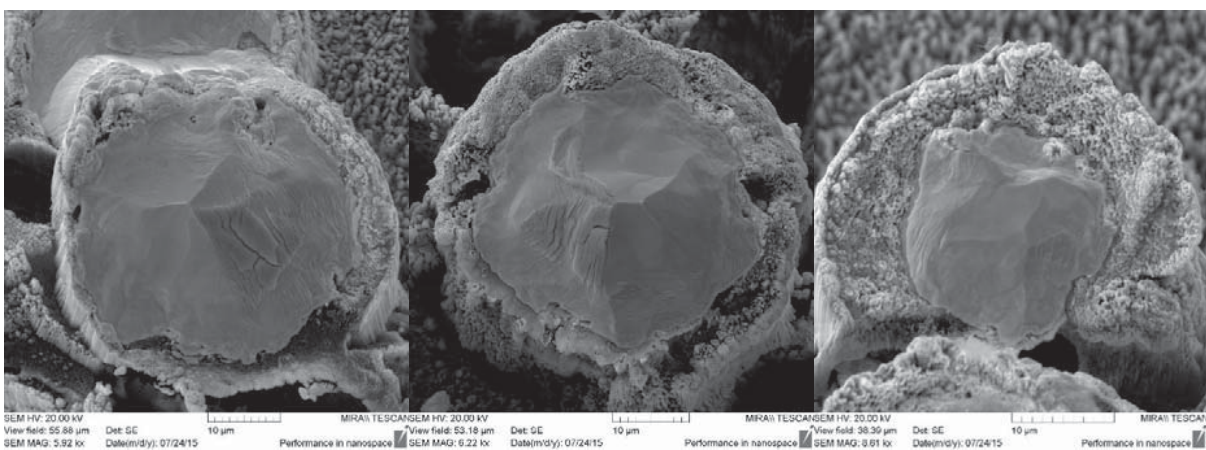


Рис. 4. Различные микрочастицы вольфрама после травления. Толщина оболочки (слева направо) 3, 5.3 и 9 мкм

Таким образом, в работе предложен и проверен метод формирования сферических микро-частиц вольфрама. Микрочастицы, полученные

подобным методом, имеют широкие перспективы применения не только в качестве наполнителя в композиционных материалах, но также в порош-



ковой металлургии. Например, формирование на поверхности частиц вольфрама кобальтовой оболочки может улучшить свойства сплавов типа ВК за счет более однородного распределения связующего компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-677.2015.4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00678-а).

Список литературы

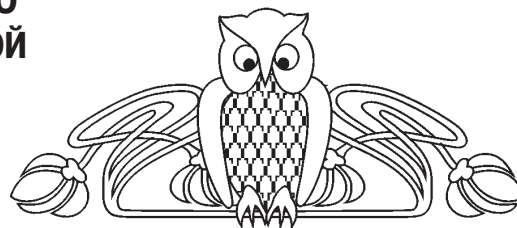
1. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применения наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 5, № 76. С. 474–500.
2. Полимерные композиционные материалы : структура, свойства, технология / под ред. А. А. Берлина. СПб. : ЦОП Профессия, 2011. 560 с.
3. Lyukshin B. A., Panin S. V., Bochkareva S. A., Lyukshin P. A., Reutov A. I. A multilevel analysis of deformation and fracture of filled polymeric coatings for tribotechnical application // Engineering Fracture Mechanics. 2014. Vol. 130. P. 75–82.
4. Смирнов А. В., Синёв И. В., Шихабудинов А. М. Акустические свойства композита 0-3 на основе вольфрама и полистирола // Журнал радиоэлектроники. 2012. № 12. С. 1–16.
5. Смирнов А. В., Синёв И. В. Капсулирование микро-частиц вольфрама в полистирол : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. Гомель : ИММС НАНБ, 2015. С. 172.
6. Kuznetsova I. E., Zaitsev B. D., Shikhabudinov A. M. Characterization of mechanical and electrical properties of nanocomposites // Polymer Composites / ed. by S. Thomas et al. 2013. Vol. 2, № 7. P. 163–184.
7. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления : справочник. М. : Металлургия, 1988. 400 с.

УДК 539.23, 539.25, 681.586

МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, ОБЛАДАЮЩИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ, БЛИЗКОЙ К КОМНАТНОЙ

С. Б. Вениг, О. С. Махди, И. В. Маляр,
И. В. Синёв, А. В. Смирнов, В. В. Кисин

Саратовский государственный университет
E-mail: smirnov-sgu@yandex.ru



Методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления были нанесены на кремниевые подложки тонкие плёнки диоксида олова, обладающие чувствительностью к парам этанола при температуре, близкой к комнатной (38°C). Измерения микроструктуры с помощью сканирующего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа показали, что полученные образцы состоят из зёрен, имеющих форму стержней с нанометровым поперечным размером, ориентированных по нормали к поверхности подложки. Между зёрнами располагаются поры, пронизывающие плёнку на всю толщину.

Ключевые слова: тонкопленочный сенсор, оксид олова, морфология, газочувствительность при комнатной температуре.

Morphology of Gas Sensitive Tin Dioxide Thin Films Operating at Room Temperature

S. B. Venig, O. S. Mahdi, I. V. Malyar,
I. V. Sinev, A. V. Smirnov, V. V. Kisin

Tin dioxide thin films sensing ethanol vapors above the room temperature (38° C) were deposited by RF magnetron sputtering onto silicon substrates. Microstructure measurements using scanning electron

microscopy and atomic force microscopy demonstrate that samples consist of grains shaped rods with nanometer diameters which are oriented normally to the substrate surface. There are pores between the grains penetrating the entire thickness of the films.

Key words: thin film sensor, tin dioxide, morphology, room temperature gas sensitivity.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-17-21

Введение

Оксиды металлов в целом и диоксид олова в частности являются одними из наиболее распространенных и наиболее изученных материалов для полупроводниковых датчиков газа [1]. Их применение в виде тонких плёнок открывает перспективы интеграции датчиков газа и устройств обработки сигналов на одной подложке с целью создания миниатюрных газоанализаторов и устройств распознавания запахов широкого применения [2].



Проводимость плёнок при изменении состава окружающей атмосферы может изменяться по нескольким причинам. Во-первых, изменение парциального давления кислорода в газовой фазе влечёт изменение концентрации кислорода на поверхности – окисление или восстановление поверхности. Обмен объёма и поверхности вакансиями кислорода меняет концентрацию вакансий кислорода в объёме, где они являются донорами, а значит, изменяет степень легирования материала, его проводимость. Во-вторых, адсорбция на поверхности примесей, образующих поверхностные центры донорного или акцепторного типа, создаёт канал обмена поверхности и объёма носителями заряда, влияет на степень компенсации материала, значит – его проводимость. В-третьих, проводимость может контролироваться не всем объёмом плёнки, а только некоторыми участками на пути токопереноса. Например, границами зёрен или точечными выделениями новых фаз на поверхности зёрен плёнки – локальными гетеропереходами, обедняющими или обогащающими отдельные участки зёрен, подобно затвору полевого транзистора, потенциал которого влияет на проводимость канала. Все эти процессы, как и процессы адсорбции – десорбции частиц из газовой фазы, их диссоциации или видоизменения на поверхности, активационно зависят от температуры [3]. Поэтому значение рабочей температуры сенсора газа на основе диоксида олова выбирается, как правило, в диапазоне, нижняя граница которого существенно превышает комнатную температуру. Это позволяет обеспечить такие параметры, как порог обнаружения, величину газочувствительности, время отклика сенсора, время его восстановления и др. на уровне, приемлемом для приборного применения.

Однако большой интерес представляет уменьшение рабочей температуры полупроводниковых сенсоров газа до значений, близких к комнатной температуре. Это обеспечит лучшую технологическую совместимость с цепями обработки информации и большую длительность автономной работы соответствующих устройств. Причём сообщения о наблюдении газочувствительности тонких плёнок диоксида олова и других оксидов металлов при комнатной или близкой к комнатной температуре стали появляться в мировой литературе [4, 5].

Целью данной работы было выяснение особенностей морфологии плёнок диоксида олова,

в которых газочувствительность наблюдается при температуре, близкой к комнатной.

Экспериментальная часть

Плёнки диоксида олова наносились методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления в установке типа PVD 600 (Vac-Tec, Республика Корея). В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100). Распыляемая мишень представляла собой диск диаметром 100 мм и толщиной 3 мм, полученный методом прессования порошка диоксида олова марки х.ч. с последующим спеканием при температуре 1200°C. Распыление мишени производилось при давлении 1.3 Па в высокочастотном разряде Ar/O_2 с соотношением 3:1. Во время напыления разность между потенциалом поверхности подложки и потенциалом плазмы составляла 25 В. Расстояние мишень – подложка было равно 60 мм. Скорость напыления поддерживалась на уровне 0.5 нм/с. Непосредственно перед напылением плёнки подложка подвергалась очистке в плазме высокочастотного разряда аргона при давлении 0.8 Па.

Измерение рельефа поверхности проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондовой нанолaborатории NTGRA Spectra (NT-MDT, Россия), в полуконтактном режиме. Были использованы кантилеверы типа NSG10. Частота сканирования составляла 0.5 Гц.

Изучение внутренней структуры плёнок производилось на поперечном сколе с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) типа Mira II LMU (Tescan, Чехия), оборудованного детектором вторичных электронов Эверхарта – Торнли.

Исследование газочувствительности полученных образцов производилось в термостате типа ТС-1/80 (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия). Температура образца стабилизировалась на уровне 38°C. Сопротивление активного слоя сенсора измерялось с помощью потенциометрической схемы. Измерительное напряжение составляло 300 В. Напряжение на последовательно включенном с образцом резисторе номиналом 10 кОм регистрировалось с помощью мультиметра Keithley 2000 (Keithley Instruments, США). Получение парогазовой смеси с заданной концентрацией паров этанола производилось путём смешивания потока воздуха, прошедшего очистку и осушение с помощью генератора чистого воздуха



типа ГЧВ-1.2-3.5 (НПП Химэлектроника, Россия), и потока парогазовой смеси, составленной путём барботирования воздуха через 96%-ный этиловый спирт. Потоки газов и парогазовой смеси регулировались с помощью тепловых контроллеров потока массы типа EL-FLOW (Bronkhorst, Нидерланды). Общий расход газа через измерительную камеру во всех экспериментах поддерживался на уровне $100 \text{ ст.см}^3/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение

Измерения влияния состава окружающей атмосферы на сопротивление образцов показало, что введение в измерительную камеру насыщенных паров этанола приводит к уменьшению сопротивления образца более чем на три порядка величины, а последующая продувка чистым воздухом – к частичному восстановлению сопротивления образца (рис. 1). Динамика отклика сенсора на воздействие паров этанола характеризуется двумя экспоненциальными процессами: быстрым, с характерным временем 8 с, и более медленным, с характерным временем 40 с. Восстановление сопротивления при продувке сухим воздухом происходит линейно со скоростью 200 кОм/с в течение первых 50 мин, затем скорость изменения сопротивления снижается до 150 кОм/с . За время эксперимента, составлявшего 2 часа, процесс восстановления сопротивления сенсора завершиться не успевал.

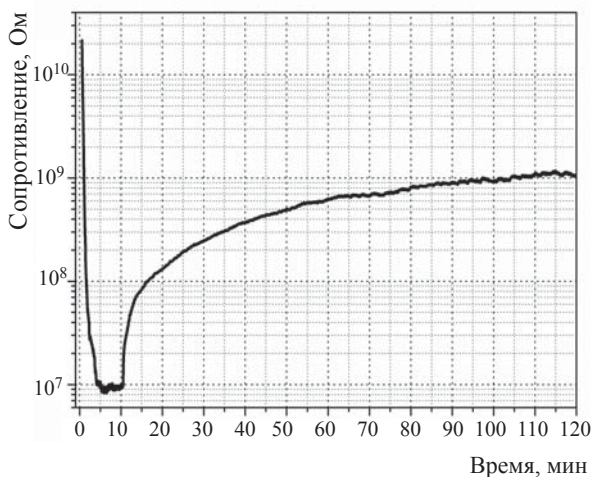


Рис. 1. Изменение сопротивления плёнки оксида олова при введении в камеру паров этанола с последующей продувкой чистым воздухом

Для исследования зависимости сопротивления образца от концентрации паров этанола в окружающем воздухе в измерительную камеру последовательно производился напуск паро-

газовой смеси с содержанием паров этанола 5, 10, 15...90% от концентрации насыщенного пара этанола при температуре 38°C . На рис. 2 представлен результат исследования влияния концентрации паров этанола в парогазовой смеси на величину отклика сопротивления плёнки на изменение состава окружающей атмосферы. Величина отклика рассчитывалась как отношение сопротивления сенсора в потоке сухого воздуха к сопротивлению в потоке парогазовой смеси.

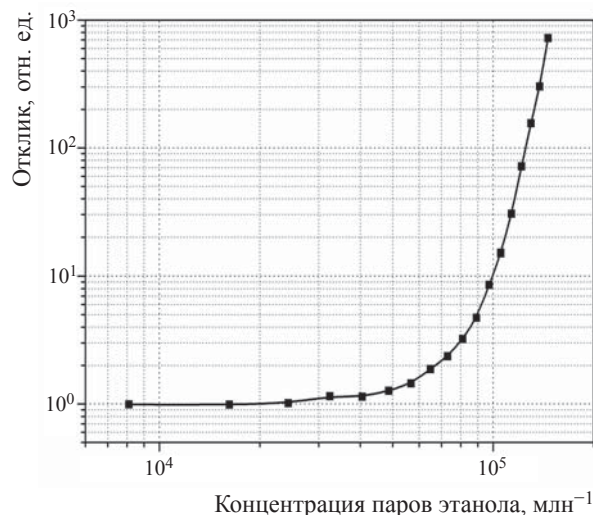


Рис. 2. Зависимость отклика сопротивления образца на присутствие паров этанола в окружающей атмосфере от концентрации паров этанола

На рис. 3 представлено характерное изображение скола образца, полученное с помощью СЭМ. Из представленного изображения видно, что плёнки состоят из зёрен, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. Толщина плёнки составляет около 640 нм . Зародыши зёрен отстоят друг от друга в среднем на расстоянии 13 нм с величиной среднеквадратичного отклонения 2 нм . Поперечный размер зёрен возрастает к поверхности плёнки. Между зёрнами располагаются поры с характерным поперечным размером порядка 9 нм .

На рис. 4 представлено изображение поверхности образца, полученное с помощью АСМ, которое также указывает на поликристаллическую структуру полученных образцов.

Таким образом, оба метода исследования морфологии поверхности подтверждают наличие чётких границ между кристаллитами и наличие пор между зёрнами в плёнке. Такая морфология плёнки обеспечивает доступ газов из окружающей атмосферы к поверхности зёрен по всей толщине плёнки.

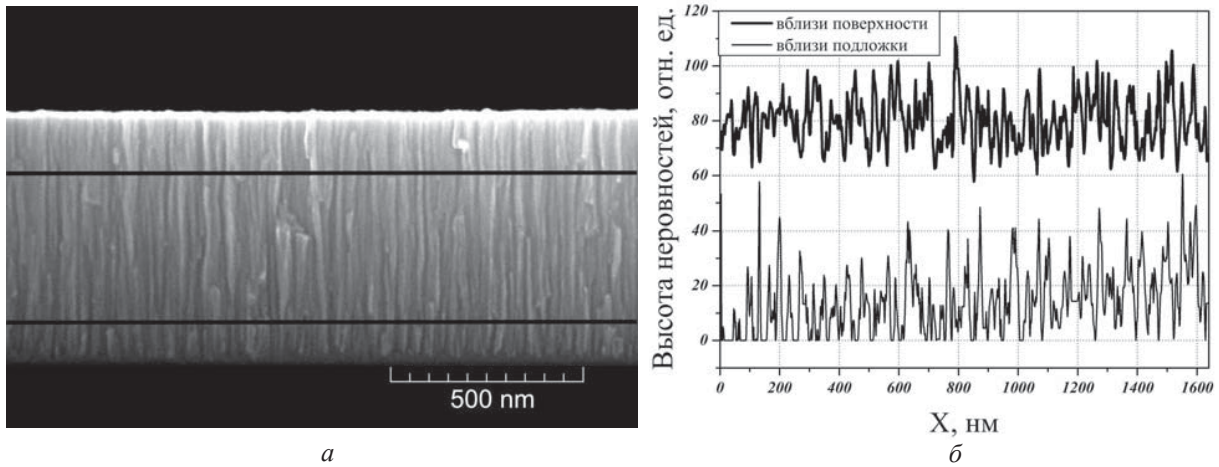


Рис. 3. СЭМ-изображение плёнки оксида олова (а) и профиля неровностей (б): вблизи подложки (тонкая линия на СЭМ-изображении) и вблизи поверхности пленки (толстая линия на СЭМ-изображении)

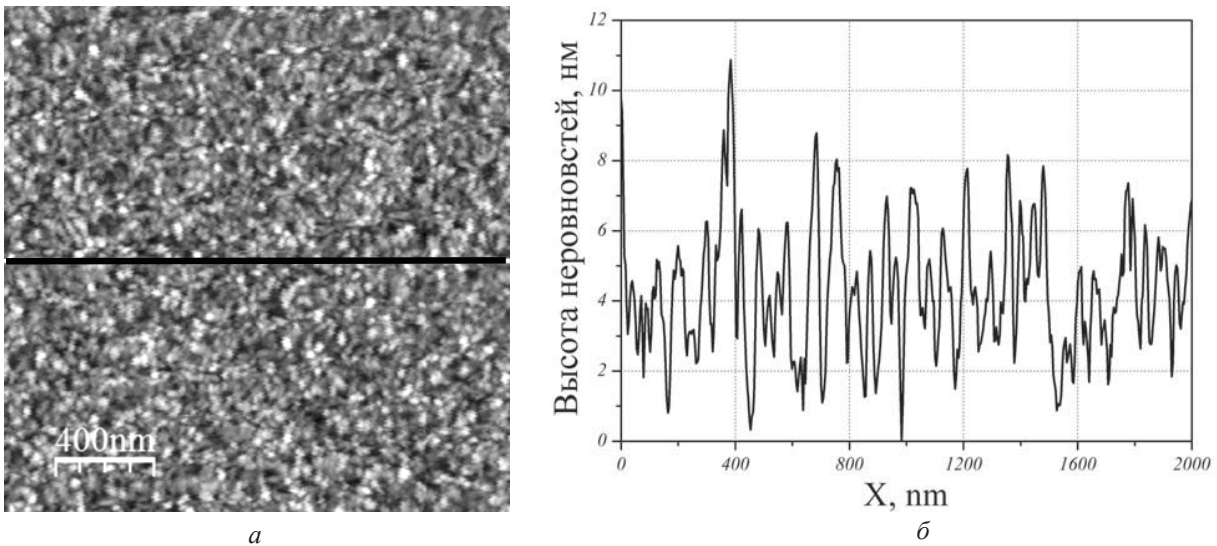


Рис. 4. АСМ-изображение плёнки оксида олова (а) и профиль шероховатости ее поверхности (б)

На рис. 5 представлены результаты статистического анализа профилей, представленных на рис. 3 и рис. 4. Из этих данных видно, что закон распределения поперечных размеров зерен не подчиняется ни распределению Гаусса, ни логарифмически-нормальному распределению (значение критерия Колмогорова составляет 1.18 и 0.99 соответственно), что может быть вызвано срастанием зёрен между собой и наличием сложного полимодального закона распределения. Поперечный размер зёрен возрастает от подложки к поверхности плёнки. Если на расстоянии 105 нм от подложки средний размер зёрен составляет около 8 нм, то на расстоянии 490 нм от поверхности подложки он возрастает до 13 нм, а на поверхности достигает 17 нм. Непрерывное гладкое изменение линей-

ных размеров диаметров кристаллитов может свидетельствовать об отсутствии слияния зёрен, что подтверждает наличие пор между кристаллитами. Однако на рис. 5, б можно выделить три локальных максимума, соответствующих значениям поперечных размеров кристаллитов 17, 35 и 51 нм, соотносящихся между собой как 1 : 2 : 3, что может свидетельствовать о срастании отдельных зёрен друг с другом.

На основании анализа результатов СЭМ и АСМ можно утверждать, что исследованные плёнки оксида олова, обладающие чувствительностью к парам этанола при комнатной температуре (38°C), состоят из зёрен с нанометровым поперечным размером, ориентированных по нормали к поверхности подложки. При этом часть зёрен срослись друг с другом. Между

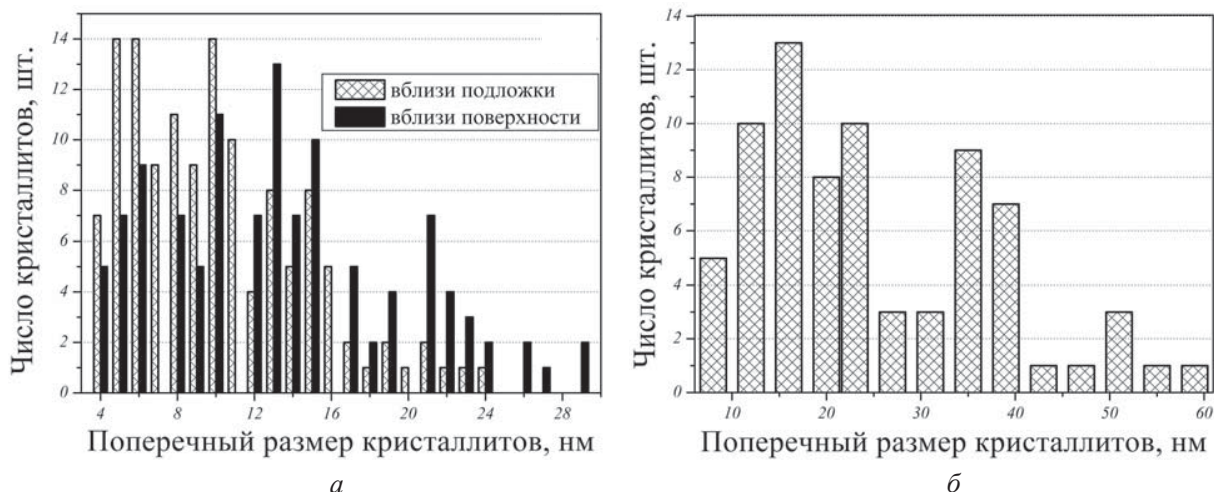


Рис. 5. Распределение поперечных размеров зёрен на СЭМ-изображении (а) и АСМ-изображении (б)

зёрнами располагаются поры, пронизывающие плёнку на всю толщину. Этот результат отличается от результатов исследования морфологии плёнок, полученных из мишени того же состава, чувствительность которых наблюдалась при повышенной температуре [6]. Основное отличие состоит в том, что поперечные размеры зёрен в плёнках, газочувствительных при повышенной температуре, составляли не единицы, а сотни нм. Вместе с тем, морфология исследованных плёнок похожа на морфологию плёнок, работающих при температуре выше комнатной, но обладающих улучшенной способностью распознавания сложных парогазовых смесей [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект № СП-677.2015.4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00678а).

Список литературы

1. Comini E., Baratto C., Concina I., Faglia G., Falasconi M., Ferroni M., Galstyan V., Gobbi E., Ponzoni A., Vomiero A., Zappa D., Sberveglieri V., Sberveglieri G.

lieri G. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors // *Sensors and Actuators B*. 2013. Vol. 179. P. 3–20.

2. Pearce T. C., Schiffman S. S., Nagle H. T., Gardner J. W. Handbook of Machine Olfaction : Electronic Nose Technology. Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
3. Rembeza S. I., Rembera S. I., Rembera E. S., Svistova T. V., Borsiakova O. I. Electrical resistivity and gas response mechanisms of nanocrystalline SnO₂ films in a wide temperature range // *Physica Status Solidi (a)*. 2000. Vol. 179, № 1. С. 147–152.
4. Wang S., Wang Z., Liu X., Zhang L. DC and AC response of SnO₂ sensor to CO // *Sensors and Actuators B*. 2008. Vol. 131. P. 318–322.
5. Betty C. A., Choudhury S., Girija K. G. Reliability studies of highly sensitive and specific multi-gas sensor based on nanocrystalline SnO₂ film // *Sensors and Actuators B*. 2014. Vol. 193. P. 484–491.
6. Kissine V. V., Sysoev V. V., Voroshilov S. A. Conductivity of SnO₂ thin films in the presence of surface adsorbed species // *Sensors and Actuators B : Chemical*. 2001. Vol. 79, № 2. P. 163–170.
7. Сысоев В. В., Кучеренко Н. И., Кусин В. В. Текстурированные пленки оксида олова для микросистем распознавания газов // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30, № 18. С. 14–20.



УДК 616-006.04; 616-018; 535.361; 53.06

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЕРЕВИТОЙ САРКОМЫ С45 ПРИ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ

А. Б. Бучарская¹, Э. А. Генина^{2,3}, А. Н. Башкатов^{2,3},
Г. С. Терентюк¹, Н. А. Наволокин¹, Г. Н. Маслякова¹,
Н. Г. Хлебцов⁴, Б. Н. Хлебцов⁴, В. В. Тучин^{2,3,5}

¹Саратовский государственный медицинский университет им В. И. Разумовского

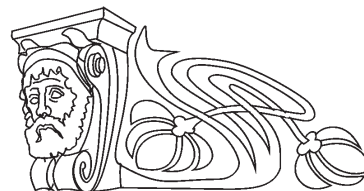
²Саратовский государственный университет

³Томский государственный университет

⁴Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

⁵Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

E-mail: a.n.bashkatov@mail.ru



Перспективным направлением применения золотых наноструктур является фотодинамическая терапия (ФДТ) онкологических заболеваний. Цель исследования – изучить морфологические изменения в перевитой саркоме С45 при ФДТ с использованием наноконпозитов на основе золотых наностержней (ЗНС). ЗНС, синтезированные зародышевым методом и покрытые кремниевой оболочкой, функционализированной гематопорфирином, вводились интратуморально крысам с перевитой саркомой С45, и опухоль облучалась гелий-неоновым лазером с длиной волны 632.8 нм. Через сутки животные выводились из эксперимента, и ткань опухоли забиралась для морфологического исследования. После фотодинамической терапии в перевитой опухоли отмечались выраженные некробиотические изменения на фоне воспалительной реакции.

Ключевые слова: золотые наностержни, фотодинамическая терапия, перевитая саркома С45.

Morphological Changes in Transplanted Sarcoma S45 at Photodynamic Therapy Using Nanocomposites Based on Gold Nanorods

A. B. Bucharskaya, E. A. Genina, A. N. Bashkatov,
G. S. Terentyuk, N. A. Navolokin, G. N. Maslyakova,
N. G. Khlebtsov, B. N. Khlebtsov, V. V. Tuchin

Photodynamic therapy (PDT) of cancer is an advanced application of gold nanostructures. The purpose of the research is to study the morphological changes in the transplanted sarcoma S45 at PDT using nanocomposites based on gold nanorods (GNRs). GNRs synthesized with the germ method and covered by a silicon coating, functionalized by hematoporphyrin, were intratumorally injected in rats with transplanted sarcoma S45. The tumor was irradiated by He-Ne laser with a wavelength of 632.8 nm. A day later, the animals were withdrawn from the experiment, and the tumor tissue was sampled for morphological studies. After PDT, expressed necrobiotic changes on the background of the inflammatory reaction were observed in transplanted tumors.

Key words: gold nanorods, photodynamic therapy, transplanted sarcoma S45.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-22-27

Введение

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – метод терапии, основанный на использовании светочувствительных веществ – фотосенсибилизаторов, и, как правило, света видимого или ближнего инфракрасного диапазона определенной длины волны. Метод наиболее часто в настоящее время применяется для лечения онкологических, некоторых дерматологических и инфекционных заболеваний [1–8]. Ранее механизмы цитотоксического действия ФДТ были детально рассмотрены в работах [3, 9]. Кратко они могут быть сформулированы следующим образом. Введенные в организм молекулы фотосенсибилизатора избирательно фиксируются на мембранах опухолевых клеток и митохондриях. Пораженные ткани облучают лазерным светом с длиной волны, соответствующей максимуму поглощения красителя, при этом происходит фотохимическая генерация синглетного кислорода и образование высокоактивных радикалов, которые вызывают некроз и апоптоз опухолевых клеток. ФДТ также приводит к нарушению питания и гибели опухоли за счет повреждения ее микрососудов.

Одними из наиболее распространенных в ФДТ являются порфирин-содержащие фотосенсибилизаторы [10–13], что обусловлено высоким квантовым выходом синглетного кислорода при фотохимических реакциях с порфиринами. Наиболее перспективным среди них оказался гематопорфирин IX. Именно на его основе Липсон с сотрудниками в 1961 году получил так называемое «производное гематопорфирина» [10, 11], которое Т. Догерти [14] в дальнейшем применил при лечении своих первых пациентов. И сегодня в медицинской практике наиболее широко используются препараты на основе гематопорфири-



на. Это Фотофрин® в США и Канаде, Фотосан® в ФРГ, Фотосенс® и Аласенс® в России.

Недостатками ФДТ является то, что фотосенсибилизатор остается в организме в течение длительного времени, оставляя ткани больного высокочувствительными к свету. До настоящего времени остается актуальным и поиск новых селективных фотосенсибилизаторов и усиление интенсивности их флуоресценции.

Хорошо известно, что металлические наночастицы являются эффективными тушителями флуоресценции [15]. Однако недавно было показано [16], что интенсивность флуоресценции можно усилить при использовании плазмонных наночастиц, если молекулы флуоресцирующего фотосенсибилизатора разместить на оптимальном расстоянии от металла. В принципе эта идея может использоваться для повышения эффективности ФДТ. В ряде работ был предложен метод доставки лекарственных средств в составе полиэлектролитных капсул на основе золотых наночастицах (ЗНЧ), разрушающихся под воздействием лазерного излучения и доставляющих лекарство к мишеням [17, 18], или с помощью наночастиц, окруженных слоем полимерного наногеля [19, 20]. Кроме того, в составе наноконъюгатов часто используют фотоактивные вещества [21, 22] и пептиды, облегчающие внутриклеточное проникновение [23]. Таким образом, золотые наноструктуры с плазмонным резонансом весьма перспективны для селективной ФДТ онкологических и других заболеваний. В то же время не вызывает сомнений, что ряд вопросов нуждается в дальнейшем изучении, в том числе время циркуляции в крови и вывод наночастиц из организма, химическое взаимодействие биоконъюгатов наночастиц в физиологических средах и проникновение в опухоль, лечебный патоморфоз опухолей при ФДТ с плазмонно-резонансными фотосенсибилизаторами и т.д.

Целью данного исследования является изучение морфологических изменений в перевитой саркоме С45 при фотодинамической терапии с использованием наноконъюгатов на основе золотых наностержней.

Материалы и методы

Золотые наностержни (ЗНС) были синтезированы зародышевым методом по методике, описанной ранее [24]. На втором этапе золотые наностержни были покрыты кремниевой оболочкой по модифицированному методу Stöber [25]. На третьем этапе золотые наностержни

покрывались дополнительным слоем кремниевой оболочки, функционализированной гематопорфирином, по методу, описанному в работе [26]. Концентрация Au в суспензии составила около 0.5 мг/мл, количество частиц порядка 4.5×10^{12} /мл. Геометрические параметры наностержней определялись по трансмиссионным электронно-микроскопическим (ТЭМ) изображениям, полученным на электронном микроскопе Libra-120 (Carl Zeiss, Germany).

Объектом исследования были беспородные крысы-самцы ($n = 20$) весом 160–180 г. Животные содержались в стандартных условиях вивария при фиксированном световом режиме. Работу с животными проводили в соответствии с правилами Европейской конвенции о защите позвоночных животных для экспериментальных и других научных целей (Страсбург, 1986) и «International guiding principles for biomedical research involving animals» [27]. Штамм саркомы С45 получен в лаборатории комбинированной терапии опухолей Института экспериментальной диагностики и терапии РОНЦ им. Н. Н. Блохина РАМН. Суспензию клеток саркомы С45 вводили крысам в подкожную жировую клетчатку области спины по 0.5 мл взвеси опухолевой ткани в растворе Хенкса (1×10^6 клеток).

При достижении опухоли размера $1.0 \pm 0.2 \text{ см}^3$ крысы подвергались местной анестезии (Золетил 50, Virbac, France), шерсть с поверхности кожи над опухолью удалялась, и крысам опытной группы внутритуморально вводили суспензию конъюгатов золотых наностержней и гематопорфирина. Объем вводимой суспензии составлял 30% от общего объема опухолевой ткани, для равномерного распределения наночастиц по всему объему биоткани суспензия вводилась согласно методу Хие и соавторов [28] струйно, в течение 10 минут, со средней скоростью 0.1 мл в минуту, с 3 различных точек. Затем на поверхность кожи над опухолью наносили иммерсионный лосьон следующего состава: спирт – 40%, глицерин – 25%, ДМСО – 10%, ПЭГ-300 – 10%, вода – 15%. Через полтора часа после введения суспензии конъюгатов и нанесения иммерсионного лосьона опухоль в течение 30 минут облучалась гелий-неоновым лазером ЛГ-5П (АО «Плазма», Россия) с длиной волны 632.8 нм. Расстояние от торца волокна до объекта 27 мм, выходная мощность лазера 5 мВт. Плотность мощности $\sim 160 \text{ мВт/см}^2$. До и после облучения с поверхности кожи над опухолью регистрировались спектры отражения. Регистрация спектров отражения выполнялась



в спектральном диапазоне 400–1000 нм с использованием спектрометра USB4000-Vis-NIR (Ocean Optics, США) с помощью волоконного датчика QR400-7-Vis/NIR (Ocean Optics, США). В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа HP-2000 (Ocean Optics, США).

Через сутки животные выводились из эксперимента, контрольной группой служили животные с перевитой саркомой С45 без воздействия, группой сравнения явились животные с перевитой саркомой С45, которым проводилось только лазерное облучение, без предварительного введения золотых нанокompозитов. Ткань из центральной зоны и периферии опухоли забиралась для морфологического исследования и фиксировалась в 10%-ном растворе нейтрального формалина. Серийные парафиновые срезы окрашивали гематоксилином-эозином. Оценку гистологических препаратов проводили на медицинском Микровизоре ЛОМО $\mu 103$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные спектры отражения, измеренные с поверхности кожи крысы над опухолью. Хорошо видно, что через полчаса после начала иммерсирования наблюдается существенный рост коэффициента отражения, причем отсутствие изменения глубины провалов в спектре в области полос поглощения крови свидетельствует о том, что рост коэффициента отражения связан в основном с увеличением транспортного коэффициента рассеяния, что, по-видимому, связано с развитием отека под действием иммерсионного лосьона.

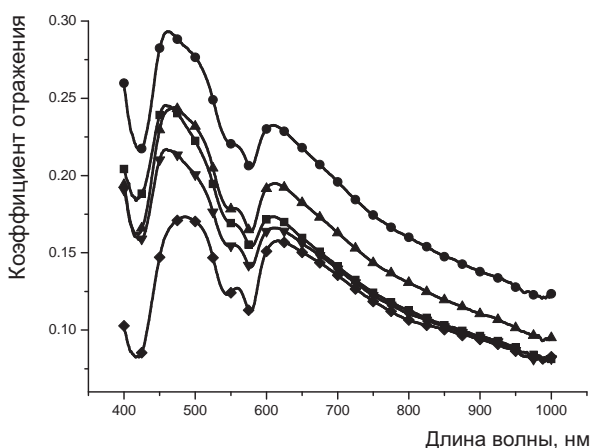


Рис. 1. Спектры отражения измеренные с поверхности кожи над опухолью: ■ – до нанесения иммерсионного раствора; ● – через 30 минут иммерсирования; ▲ – через 60 минут иммерсирования; ▼ – через 90 минут иммерсирования; ◆ – после лазерного облучения

Данное предположение хорошо согласуется с результатами работ [29, 30], в которых было показано, что эдема приводит к росту транспортного коэффициента рассеяния. При дальнейшем воздействии на кожу (вплоть до полутора часов) иммерсионного лосьона наблюдается последовательное снижение спектра отражения, что свидетельствует о существенном уменьшении транспортного коэффициента рассеяния, т.е. наблюдается так называемый эффект «оптического просветления» кожи и подлежащих слоев биоткани, подробно описанный в работах [31–34]. Согласно этому эффекту воздействие на кожу биосовместимых растворов с показателем преломления большим, чем показатель преломления внутритканевой жидкости, приводит к частичному замещению внутритканевой жидкости, снижению светорассеяния и существенному росту глубины проникновения зондирующего излучения. Таким образом, применение иммерсионного лосьона в наших экспериментах приводит к тому, что облучению лазерным излучением подвергаются не только поверхностные слои кожи и подлежащей под ней опухоли, но и центральная часть опухоли, ее ядро.

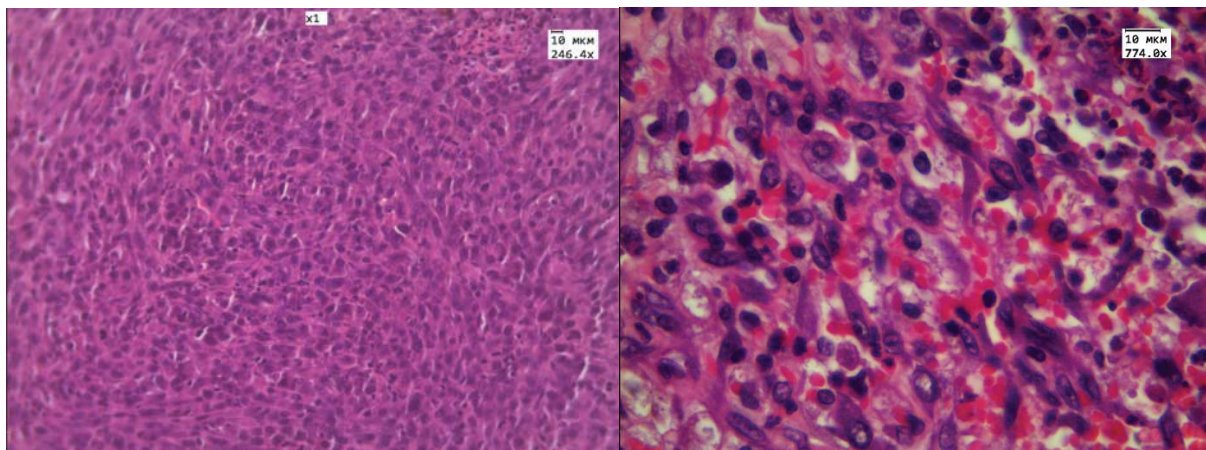
После облучения опухоли излучением He-Ne лазера в области 400–650 нм наблюдается дальнейшее снижение спектра отражения, в то время как в области 650–1000 нм снижения спектра отражения не наблюдается. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс диффузии иммерсионного раствора полностью завершился, и ткани кожи и опухоли достигли максимально возможной прозрачности. Снижение спектра отражения в области 400–650 нм связано, на наш взгляд, с эффектом вазодилатации, т.е. расширения сосудов под действием лазерного излучения в красной и ближней ИК спектральных областях [35, 36]. Расширение сосудов приводит к увеличению кровенаполненности внешней оболочки опухоли, росту коэффициента поглощения и соответственно снижению спектра отражения.

На рис. 2–4 представлены результаты гистологического анализа. В контрольной группе животных опухоль представляет собой веретеноклеточную саркому и состоит из плотно расположенных пучков веретеновидных клеток, распространяющихся в разных направлениях (рис. 2, а). Ядра опухолевых клеток овально-округлые или вытянутые, хроматин в них представлен в



виде зернистых скоплений. Ядрышки крупные, гиперхромные. Проллиферативная активность опухоли достаточно высокая – в опухоли отмечается до 2 митозов в п/зр (при увеличении $\times 774$).

При только лазерном воздействии отмечаются незначительные дистрофические изменения в клетках опухоли, усиление полнокровия сосудов опухоли (рис. 2, б).



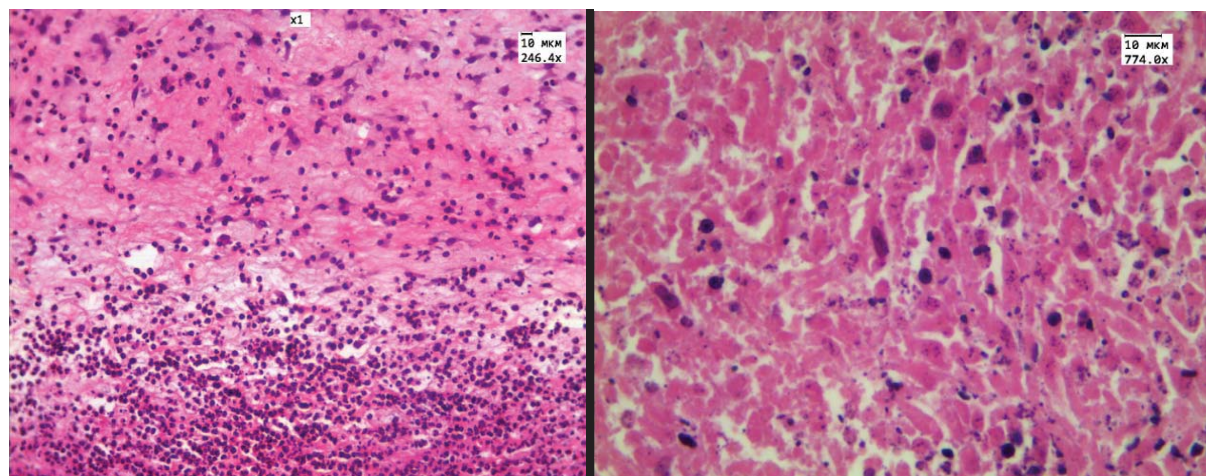
a

б

Рис. 2. Результаты гистологического анализа: *a* – саркома С45 без воздействия ($\times 246.4$); *б* – саркома С45 при воздействии только He-Ne лазером ($\times 774$). Гематоксилин и эозин

При внутритуморальном введении золотых наностержней, конъюгированных с гематопорфирином, через сутки после проведения фотодинамического воздействия в центральной зоне опухоли отмечаются выраженные некробиотические изме-

нения: площадь некрозов составляет 50–60%, выявлены дистрофические изменения клеток – вплоть до кариолизиса и кариорексиса (рис. 3, б), на фоне воспалительной инфильтрации опухолевой ткани сегментоядерными нейтрофилами (рис. 3, а).



a

б

Рис. 3. Центральная зона опухоли через сутки после проведения ФДТ: *a* – $\times 246.4$; *б* – $\times 774$. Гематоксилин и эозин

В периферической зоне опухоли обнаружены небольшие участки некрозов (10–20%), отмечаются менее выраженные дистрофические изменения клеток (рис. 4, б), полнокровие сосудов опухоли (рис. 4, а), местами отмечали

феномен плазмолитической опухоли и диапедезные кровоизлияния. Обнаружены скопления пигмента в области инъекции в опухолевую ткань, в ряде случаев гранулы пигмента отмечаются в клетках опухоли и между ними.

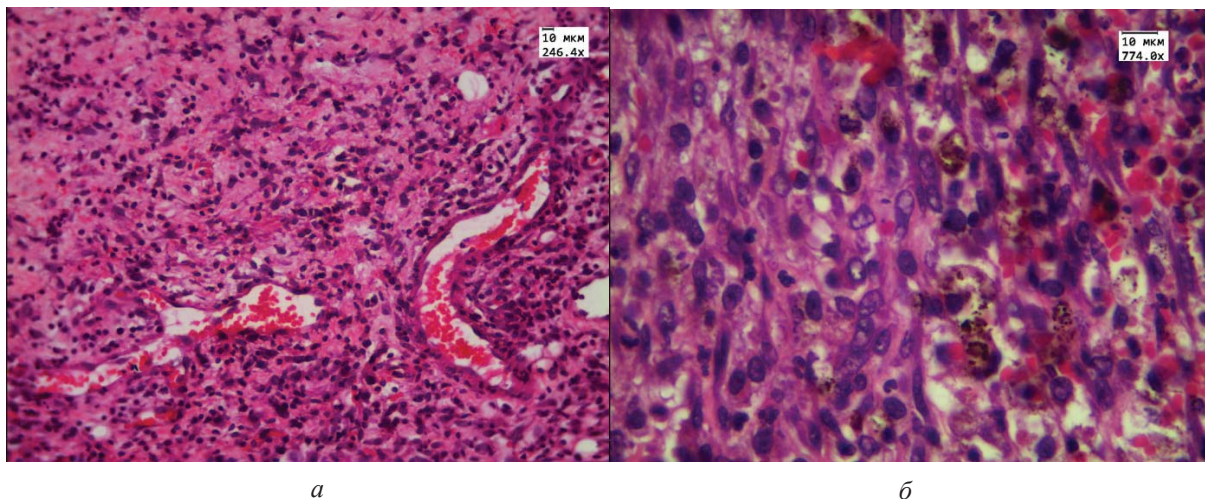


Рис. 4. Периферическая зона опухоли: *а* – умеренно выраженное полнокровие сосудов ($\times 246.4$); *б* – клетки опухоли с дистрофическими изменениями. Гранулы пигмента в опухоли ($\times 774$). Гематоксилин и эозин

Заключение

Через сутки после проведения фотодинамической терапии в центре перевитой опухоли развиваются выраженные некробиотические изменения в сочетании с резкой воспалительной реакцией. На периферии опухоли отмечаются менее выраженные дистрофические изменения клеток. Для оценки эффективности фотодинамической терапии с золотыми наноконструкциями необходим более длительный период наблюдения за морфологическими изменениями в опухоли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты № 14-13-01167, 14-15-00186).

Список литературы

1. *Wilson B. C.* The physics of photodynamic therapy // *Phys. Med. Biol.* 1986. Vol. 31. P. 327–360.
2. *Daniel M. D., Hill J. S.* A history of photodynamic therapy // *Aust. N.Z. J. Surg.* 1991. Vol. 61. P. 340–348.
3. *Henderson B. W., Dougherty T. J.* How does photodynamic therapy work? // *Photochem. Photobiol.* 1992. Vol. 55, № 1. P. 145–157.
4. *Ochsner M. J.* Photophysical and photobiological processes in the photodynamic therapy of tumours // *J. Photochem Photobiol B.* 1997. Vol. 39, № 1. P. 1–18.
5. *Dougherty T. J., Gomer C. J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbek M., Moan J., Peng Q.* Photodynamic therapy // *J. Nat. Cancer Inst.* 1998. Vol. 90, № 12. P. 889–905.
6. *Dolmans D. E., Fukumura D., Jain R. K.* Photodynamic therapy for cancer // *Nat. Rev. Cancer.* 2003. Vol. 3, № 5. P. 380–387.
7. *Gold M. H.* Introduction to photodynamic therapy : early experience // *Dermatol. Clin.* 2006. Vol. 25, № 1. P. 1–4.
8. *Kim I. K., Miller J. W.* Photodynamic therapy // *Intraocular Drug Delivery : Principles and Clinical Applications* / ed. G. Jaffe. N.Y. : Taylor and Francis Books, 2006. P. 129–141.
9. *Jori G., Reddi E.* The role of lipoproteins in the delivery of tumour-targeting photo-sensitizers // *Intern. J. Biochem.* 1993. Vol. 25. P. 1369–1375.
10. *Lipson R. L., Baldes E. J.* The photodynamic properties of a particular hematoporphyrin derivative // *Arch. Dermatol.* 1960. Vol. 82. P. 508–516.
11. *Lipson R. L., Baldes E. J.* Hematoporphyrin derivative : a new aid for endoscopic detection of malignant disease // *J. Thorac. Cardiovasc. Surg.* 1961. Vol. 42. P. 623–629.
12. *Moan J.* Porphyrin photosensitization and phototherapy // *Photochem. Photobiol.* 1986. Vol. 43. P. 681–690.
13. *Vicente M. G. H.* Porphyrin-based sensitizers in the detection and treatment of cancer: recent progress // *Curr. Med. Chem. Anti-Cancer Agents.* 2001. Vol. 1, № 2. P. 175–194.
14. *Dougherty T. J.* A brief history of clinical photodynamic therapy development at Roswell Park cancer institute // *J. Clin. Laser Med.* 1996. Vol. 14. P. 219–221.
15. *Lakowicz J. R., Ray K., Chowdhury M., Szmacinski H., Fu Y., Zhang J., Nowaczyk K.* Plasmon-controlled fluorescence : a new paradigm in fluorescence spectroscopy // *Analyst.* 2008. Vol. 133. P. 1308–1346.
16. *Bardhan R., Grady N. K., Cole J. R., Joshi A., Halas N. J.* Fluorescence enhancement by Au nanostructures : nanoshells and nanorods // *ACS Nano.* 2009. Vol. 3. P. 744–752.
17. *Sershen S. R., Westcott S. L., Halas N. J., West J. L.* Temperature-sensitive polymer-nanoshell composites for photothermally modulated drug delivery // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. Vol. 51. P. 293–298.



18. Radt B., Smith T. A., Caruso F. Optically addressable nanostructured capsules // *Adv. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 2184–2189.
19. Shiotani A., Mori T., Niidome T., Niidome Y., Katsuyama Y. Stable incorporation of gold nanorods into n-isopropylacrylamide hydrogels and their rapid shrinkage induced by near-infrared laser irradiation // *Langmuir.* 2007. Vol. 23. P. 4012–4018.
20. Nakamura T., Tamura A., Murotani H., Oishi M., Jinji Y., Matsuishi K., Nagasaki Y. Large payloads of gold nanoparticles into the polyamine network core of stimuli-responsive PEGylated nanogels for selective and noninvasive cancer photothermal therapy // *Nanoscale.* 2010. Vol. 2. P. 739–746.
21. Thomas K. G., Kamat P. V. Chromophore-functionalized gold nanoparticles // *Acc. Chem. Res.* 2003. Vol. 36. P. 888–898.
22. Savarimuthu W. P., Ganathan P., Rao A. P., Manickam E., Singaravelu G. Protoporphyrin IX-gold nanoparticle conjugates for targeted photodynamic therapy – an in-vitro study // *J. of Nanoscience and Nanotechnology.* 2015. Vol. 15, № 8. P. 5577–5584.
23. Bardhan R., Chen W., Bartels M., Perez-Torres C., Botero M. F., McAninch R. W., Contreras A., Schiff R., Pautler R. G., Halas N. J., Joshi A. Tracking of multimodal therapeutic nanocomplexes targeting breast cancer *in vivo* // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10. P. 4920–4928.
24. Khlebtsov B. N., Khanadeev V. A., Khlebtsov N. G. Observation of extra-high depolarized light scattering spectra from gold nanorods // *J. Phys. Chem.* 2008. Vol. 112. P. 12760–12768.
25. Chen Y. S., Frey W., Kim S., Kruizinga P., Homan K., Emelianov S. Silica-coated gold nanorods as photoacoustic signal nanoamplifiers // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 348–354.
26. Terentyuk G. S., Panfilova E. V., Khanadeev V. A., Chumakov D. S., Genina E. A., Bashkatov A. N., Tuchin V. V., Bucharskaya A. B., Maslyakova G. N., Khlebtsov N. G., Khlebtsov B. N. Gold nanorods with a hematoporphyrin-loaded silica shell for dual-modality photodynamic and photothermal treatment of tumors *in vivo* // *Nano Research.* 2014. Vol. 7, № 3. P. 325–337.
27. International Guiding Principles for Biomedical Research Involving Animals / CIOMS-ICLAS (2012). URL: http://grants.nih.gov/grants/olaw/guiding_principles_2012.pdf (дата обращения: 27.06.2015).
28. Xie H., Goins B., Bao A., Wang Z. J., Philips W. T. Effect of intratumoral administration on biodistribution of 64 Cu-labeled nanoshells // *Intern. J. Nanomedicine.* 2012. Vol. 7. P. 2227–2238.
29. Ueda Y., Sato S., Ashida H., Ooigawa H., Hawashiro H., Shima K., Saitoh D., Okada Y., Obara M. Transcranial measurement of diffuse light reflectance from cold-injured brains in rats // *J. Biomed. Opt.* 2005. Vol. 10, № 6. P. 064010.
30. Xie J., Qian Z., Yang T., Li W., Hu G. Minimally invasive assessment of the effect of mannitol and hypertonic saline therapy on traumatic brain edema using measurements of reduced scattering coefficient (μ'_s) // *Appl. Opt.* 2010. Vol. 49, № 28. P. 5407–5414.
31. Genina E. A., Bashkatov A. N., Tuchin V. V. Tissue optical immersion clearing // *Expert Review of Medical Devices.* 2010. Vol. 7, № 6. P. 825–842.
32. Zhu D., Larin K., Luo Q., Tuchin V. V. Recent progress in tissue optical clearing // *Laser & Photonics Reviews.* 2013. Vol. 7, № 5. P. 732–757.
33. Genina E. A., Bashkatov A. N., Sinichkin Yu. P., Yanina I. Yu., Tuchin V. V. Optical clearing of biological tissues: prospects of application in medical diagnostics and phototherapy // *J. of Biomedical Photonics & Engineering.* 2015. Vol. 1, № 1. P. 22–58.
34. Tuchin V. V. *Optical Clearing of Tissues and Blood.* PM 154, SPIE Press, Bellingham, WA, 2005. 254 p.
35. Maegawa Y., Itoh T., Hosokawa T., Yaegashi K., Nishi M. Effects of near-infrared low-level laser irradiation on microcirculation // *Lasers Surg. Med.* 2000. Vol. 27. P. 427–437.
36. Владимиров Ю. А., Клебанов Г. И., Борисенко Г. Г., Осипов А. Н. Молекулярно-клеточные механизмы действия низкоинтенсивного лазерного излучения // *Биофизика.* 2004. Т. 49, № 2. С. 339–350.



УДК 530.18

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАПАЗДЫВАЮЩИХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ НЕЛИНЕЙНЫМИ ОСЦИЛЛЯТОРАМИ ПРИ УЧЕТЕ ВЛИЯНИЯ АМПЛИТУД

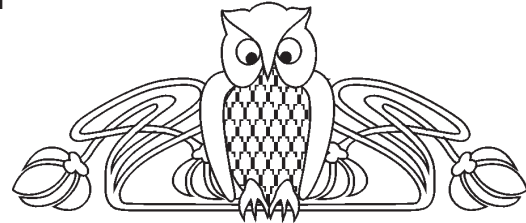
Е. В. Сидак^{1,2}, Д. А. Смирнов^{1,2}, В. П. Безручко^{1,2}

¹Саратовский государственный университет

²Саратовский филиал Института радиотехники и электроники

им. В. А. Котельникова РАН

E-mail: sidakev@gmail.com



Показано, что использование известной интервальной оценки времени запаздывания связи между осцилляторами, основанной на эмпирическом моделировании фазовой динамики и формализме максимального правдоподобия, может давать ошибочные выводы о величине запаздывания. Это имеет место, когда на фазы существенно влияет динамика амплитуд, что типично для нелинейных автоколебательных систем, находящихся под действием сильных шумов или в хаотических режимах. Предложен эмпирический критерий для диагностики таких ситуаций и модифицированная оценка запаздывания, позволяющая устранить ошибочные выводы. Оба подхода использованы для оценки связей между климатическими процессами Эль-Ниньо – Южное колебание и Северо-Атлантическое колебание по данным наблюдений.

Ключевые слова: запаздывающие связи, нелинейная динамика, моделирование фазовой динамики, система Ресслера, Эль-Ниньо – Южное колебание, Северо-Атлантическое колебание.

Phase Dynamics Modeling Technique for Estimation of Delayed Couplings between Nonlinear Oscillators Accounting for Influence of Amplitudes

E. V. Sidak, D. A. Smirnov, V. P. Bezruchko

An established interval estimator of a time delay in coupling between oscillators, which is based on empirical modeling of phase dynamics and maximum likelihood formalism, is shown to give sometimes erroneous conclusions about the value of the time delay. It occurs when the dynamics of amplitudes affects phases, which is typical of nonlinear oscillatory systems under the influence of strong noises or in chaotic regimes. We suggest an empirical criterion to diagnose such situations and a modified estimator of time delay which allows one to avoid erroneous conclusions. Both approaches are applied to the estimation of couplings between climate processes El-Nino/Southern Oscillation and North Atlantic Oscillation from observational data.

Key words: delayed couplings, nonlinear dynamics, phase dynamics modeling, Roessler system, El-Nino/Southern Oscillation, North Atlantic Oscillation.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-28-37

Введение

Построение маломерных стохастических моделей наблюдаемой динамики (см., например, [1, 2]) по временным рядам востребовано

в различных приложениях, включая прогноз качественных изменений динамики [3, 4] и оценку характеристик взаимодействия между элементами сложной системы (см., например [5–8]). Для решения последней задачи перспективен метод эмпирического моделирования фазовой динамики [7–10], который уже применялся для выявления связей между колебательными процессами при исследовании патологической активности во время паркинсоновского тремора [11, 12] и взаимодействия крупномасштабных климатических процессов Эль-Ниньо – Южное колебание (ЭНЮК) и Северо-Атлантическое колебание (САК) [13, 14]. При этом важен вопрос о выявлении запаздывания воздействий и об оценке времени запаздывания [10], а такую оценку часто требуется получить по относительно коротким и зашумленным данным, почему она может оказаться весьма неточной и поэтому необходимо снабжать ее оценкой погрешности (доверительного интервала).

В предположении белого шума в фазовой динамике исследуемых систем аналитическое выражение для доверительного интервала оценки времени запаздывания связи было получено в [15]. Затем была предложена более общая интервальная оценка [16], учитывающая возможные ненулевые автокорреляции шумов, и эффективность была проиллюстрирована на фазовых осцилляторах с цветными гауссовыми шумами. При этом ограничение ее применимости состоит в том, что предполагаются гауссовы шумы, независимые от значений фаз. Для маломерных нелинейных автоколебательных систем в хаотических или сильно возмущенных периодических режимах эти условия могут нарушаться из-за того, что на фазы существенно влияет нелинейная динамика амплитуд, на которую, в свою очередь, влияют фазы, что меняет статистические свойства «эффективного шума» в фазовой динамике



(см., например, [5, 17]). Поэтому целесообразно исследовать применимость этой интервальной оценки запаздывания связи в подобных более сложных условиях, что важно для обеспечения её надежности при широком практическом применении. В данной работе проводится такое исследование, в численных экспериментах иллюстрируются возможности проблематических ситуаций и предлагаются варианты дальнейшего обобщения выражений для интервальной оценки с целью преодоления возникающих трудностей. В качестве иллюстрации возможных приложений на практике различные варианты интервальной оценки использованы при анализе временных рядов климатических процессов ЭНЮК и САК.

Оценка для случая белых шумов

Известный подход [15] основан на построении эмпирической модели фазовой динамики наблюдаемых процессов $x_1(t)$ и $x_2(t)$. Для этого сначала по имеющимся временным рядам $x_1(t)$ и $x_2(t)$ одним из известных методов (см., например, [5]) рассчитываются временные ряды фаз колебаний $\{\phi_1(t_1), \dots, \phi_1(t_N)\}$ и $\{\phi_2(t_1), \dots, \phi_2(t_N)\}$, где $t_i = i\Delta t$, Δt – интервал выборки, N – длина ряда. Форма математической модели выбирается на основе следующих соображений. Известно [5, 18, 19], что фазовая динамика периодических автоколебательных процессов, возмущенных слабыми шумами и слабо связанных, достаточно точно описывается стохастическими дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned} d\phi_1(t)/dt &= \omega_1 + G_1(\phi_1(t), \phi_2(t - \Delta_{2 \rightarrow 1}^*)) + \xi_1(t), \\ d\phi_2(t)/dt &= \omega_2 + G_2(\phi_2(t), \phi_1(t - \Delta_{1 \rightarrow 2}^*)) + \xi_2(t), \end{aligned} \quad (1)$$

где параметр ω_k определяет угловую частоту колебаний, $\xi_k(t)$ – белый шум с нулевым средним и автоковариационной функцией $\langle \xi_k(t) \xi_k(t') \rangle = \sigma_{\xi_k}^2 \delta(t - t')$, $\Delta_{2 \rightarrow 1}^*$ и $\Delta_{1 \rightarrow 2}^*$ – времена запаздывания связи. Функции G_k 2π -периодичны по обоим аргументам и определяют взаимодействие осцилляторов и собственную нелинейность их фазовой динамики. При анализе дискретных временных рядов удобно рассматривать разностную форму уравнений, которую можно получить путем интегрирования уравнений (1) на интервале конечной ширины t .

$$\begin{aligned} \phi_k(t + \tau) - \phi_k(t) &= F_k(\phi_k(t), \phi_j(t - \Delta_{j \rightarrow k}^*)) + \varepsilon_k(t), \\ k, j &= 1, 2, j \neq k, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\varepsilon_k(t) \approx \int_t^{t+\tau} \xi_k(t') dt'$ – гауссовский шум с нуле-

вым средним и дисперсией $\sigma_{\varepsilon_k}^2 \approx \sigma_{\xi_k}^2 \tau$. Автокорреляционная функция (АКФ) фазового шума ε_k

$$C_k(t') = \langle \varepsilon_k(t) \varepsilon_k(t - t') \rangle / \sigma_{\varepsilon_k}^2, \quad (3)$$

где угловые скобки означают математическое ожидание, линейно спадает на интервале $(0, \tau]$.

По временному ряду строится модель (2) с тригонометрическими многочленами F_k невысокого порядка. Для этого сначала при фиксированном пробном времени запаздывания $\Delta_{j \rightarrow k}$ коэффициенты \mathbf{a}_k многочлена F_k определяются методом наименьших квадратов, т.е. путем минимизации среднего квадрата ошибки модели

$$S_k^2(\Delta_{j \rightarrow k}, \mathbf{a}_k) = \frac{1}{N - \tau/\Delta t} \sum_{i=1}^{N-\tau/\Delta t} (\phi_k(t_i + \tau) - \phi_k(t_i) - F_k(\phi_k(t_i), \phi_j(t_i - \Delta_{j \rightarrow k})) \mathbf{a}_k)^2,$$

отыскивается минимальное значение $S_k^2(\Delta_{j \rightarrow k}, \mathbf{a}_k)$ при фиксированном $\Delta_{j \rightarrow k}$: $s_k^2(\Delta_{j \rightarrow k}) = \min_{\mathbf{a}_k} S_k^2(\Delta_{j \rightarrow k}, \mathbf{a}_k)$. Далее величина $s_k^2(\Delta_{j \rightarrow k})$ минимизируется как функция пробного запаздывания $\Delta_{j \rightarrow k}$ (рис. 1). Точка минимума $\hat{\Delta}_{j \rightarrow k} = \arg \min_{\Delta_{j \rightarrow k}} s_k^2(\Delta_{j \rightarrow k})$ принимается в качестве оценки времени запаздывания, а само минимальное значение s_k^2 есть оценка дисперсии шума $\varepsilon_k(t)$. Такая оценка запаздывания оказывается смещенной при достаточно общих условиях на $-\tau/2$, т.е. время запаздывания недооценивается [15]. Несмещенной оценкой тогда является величина $\hat{\Delta}_{j \rightarrow k}^{corr} = \hat{\Delta}_{j \rightarrow k} + \tau/2$. Для получения доверительного интервала определяют дисперсию величины $\hat{\Delta}_{j \rightarrow k}$ исходя из формализма максимального правдоподобия. В случае независимых приращений фаз на последовательных неперекрывающихся интервалах времени оценка дисперсии имеет вид

$$\hat{\sigma}_{\hat{\Delta}_{j \rightarrow k}}^2 = \frac{2\hat{\sigma}_{\varepsilon_k}^2}{N'} \left(\frac{\partial^2 S_k^2(\Delta_{j \rightarrow k})}{\partial \Delta_{j \rightarrow k}^2} \Big|_{\Delta_{j \rightarrow k} = \hat{\Delta}_{j \rightarrow k}} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где N' – число независимых значений ε_k . Поскольку при белом шуме в фазовой динамике (1) значения ε_k , разделенные интервалом не менее τ , статистически независимы друг от друга, то имеет место $N' = \frac{N - \tau/\Delta t}{\tau/\Delta t}$. При достаточной

длине ряда оценка $\hat{\Delta}_{j \rightarrow k}^{corr}$ распределена по нормальному закону так, что 95%-ный доверитель-



ный интервал для времени запаздывания имеет вид $\hat{\Delta}_{j \rightarrow k}^{corr} \pm 1.96 \hat{\sigma}_{\Delta_{j \rightarrow k}}$. Для оценки второй производной в (4) зависимость $s_k^2(\Delta_{j \rightarrow k})$ в окрестности Q точки минимума (см. рис. 1) аппроксимируется

квадратичной параболой (штриховая линия на рис. 1), при этом использование Q шириной в один характерный период колебаний дает приемлемый результат [15].

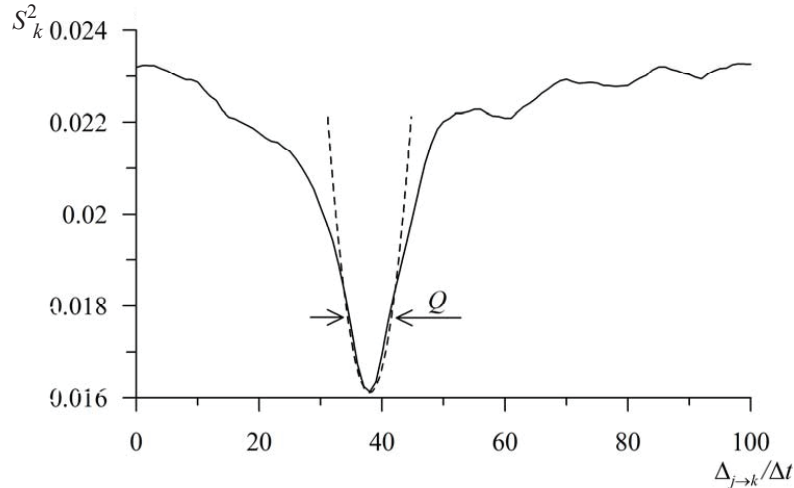


Рис. 1. Иллюстрация метода получения интервальной оценки запаздывания на примере временного ряда от фазовых осцилляторов вида (1) с $\omega_1 = 0.95$, $\omega_2 = 1.05$ в случае белых шумов ξ_1 и ξ_2 с автоковариационными функциями $\langle \xi_1(t)\xi_1(t') \rangle = 0.36\delta(t-t')$, $\langle \xi_2(t)\xi_2(t') \rangle = 0.01\delta(t-t')$ и однонаправленной связи с запаздыванием $\Delta_{1 \rightarrow 2} = 40\Delta t$ при $G_2(\phi_2, \phi_1) = k \sin(\phi_2, \phi_1)$ [15]

Оценка для случая коррелированных шумов

В работе [16] на примере фазовых осцилляторов, задаваемых стохастическими дифференциальными уравнениями первого порядка с цветными шумами, было показано, что оценка на основе (4) может приводить к большому числу ложных выводов, сильно превышающему заявленный уровень 5%. Для диагностики этой ситуации рассматривалась АКФ шума ε_k , которая оценивалась по остаточным ошибкам модели как $C_k(l\Delta t) = \langle \hat{\varepsilon}_k(t_i)\hat{\varepsilon}_k(t_i - l\Delta t) \rangle_i / \hat{\sigma}_{\varepsilon_k}^2$, $l = 1, 2, \dots$, где угловые скобки означают среднее по моментам наблюдений. При цветных шумах со значительным временем автокорреляции, превышающем интервал τ в дискретной модели (2), АКФ спадает до малой величины на интервале, значительно большем τ . Подобная ситуация возможна и для эталонных нелинейных осцилляторов, где свойства «эффективных фазовых шумов» определяются, например, влиянием существенно меняющихся хаотических амплитуд [5, 17]. При этом АКФ фазовых шумов может спадать долго, распределение не быть нормальным и т.п.

В работе [16] была предложена поправка к оценке времени запаздывания, учитывающая

эту трудность. Для этого оценивается АКФ $C_k(l\Delta t)$ по остаточным ошибкам модели и определяется время ее спада T до некоторой малой величины (для рядов длиной порядка 100 характерных периодов эмпирически подобранная величина 0.2 дает приемлемый результат). Количество независимых значений ε_k на длине ряда определяется временем T . Оно оценивается снизу как $N'' = \frac{N\Delta t}{L}$, где $L = \max[T, \tau]$, так как значения шумов практически некоррелированы, если разделены интервалом длины L . Тогда оценка дисперсии $\hat{\Delta}_{j \rightarrow k}$ принимает вид

$$\hat{\sigma}_{\Delta_{j \rightarrow k}}^2 = \frac{2\hat{\sigma}_{\varepsilon_k}^2}{N''} \left(\frac{\partial^2 s_k^2(\Delta_{j \rightarrow k})}{\partial \Delta_{j \rightarrow k}^2} \Big|_{\Delta_{j \rightarrow k} = \hat{\Delta}_{j \rightarrow k}} \right)^{-1}. \quad (5)$$

В остальном формализм остается тем же.

Ошибки оценки из-за влияния нелинейной амплитудной динамики

Для исследования эффективности описанного метода в более общей ситуации, чем фазовые осцилляторы с белыми или цветными шумами [15, 16], рассмотрим систему связан-



ных осцилляторов Ресслера, в которых свойства эффективных фазовых шумов определяются

влиянием амплитуды и «третьей» координаты z и могут быть весьма нетривиальными [5, 17]:

$$\begin{cases} \dot{x}_1(t) = -\omega_1 y_1(t) - z_1(t) + \xi_1, \\ \dot{y}_1(t) = \omega_1 x_1(t) + a y_1(t), \\ \dot{z}_1(t) = b - z_1(t)(r - x_1(t)); \end{cases} \begin{cases} \dot{x}_2(t) = -\omega_2 y_2(t) - z_2(t) + \gamma_x(x_1(t - \Delta_0) - x_2(t)) + \xi_2, \\ \dot{y}_2(t) = \omega_2 x_2(t) + a y_2(t) + \gamma_y(x_1(t - \Delta_0) - x_2(t)), \\ \dot{z}_2(t) = b - z_2(t)(r - x_2(t)). \end{cases} \quad (6)$$

Здесь $\xi_{1,2}$ – белые шумы с автоковариационными функциями $\langle \xi_k(t) \xi_k(t') \rangle = D_k \delta(t - t')$, γ_x, γ_y – коэффициенты связи. Рассматривались два вида связи: только в уравнении для x ($\gamma_x = 0.05, \gamma_y = 0$) или только для y ($\gamma_x = 0, \gamma_y = 0.05$). Время запаздывания принималось равным $\Delta_0 = 12$, угловые частоты $\omega_1 = 1.015, \omega_2 = 0.985$, $a = 0.1$, $b = 0.1$, параметр r изменялся в широком диапазоне, обеспечивая различные динамические режимы [20], от цикла периода один через каскад бифуркаций удвоения периода до хаоса.

Для получения временных рядов уравнения (6) интегрировались методом Эйлера с шагом 0.001. Анализировались сигналы $x_{1,2}$ с интервалом выборки $\Delta t = 0.3$ (20 точек на периоде), фазы рассчитывались с помощью преобразования Гильберта (см., например, [5, 19]). При каждом наборе значений параметров генерировалось 100 пар временных рядов и подсчитывалась частота f_{err} ложных выводов о величине запаздывания, т.е. таких ситуаций, когда Δ_0 не принадлежит интервалу $\hat{\Delta}_{j \rightarrow k}^{corr} \pm 1.96 \hat{\sigma}_{\hat{\Delta}_{j \rightarrow k}}$. Оценка применима, если вероятность ложных выводов не больше 0.05, так как доверительный интервал – 95%-ный. При учете статистических флуктуаций частоты f_{err} , которая распределена по

закону Бернулли, допустимое пороговое значение f_{err} для указанного размера ансамбля составляет 0.1 [15, 16].

На рис. 2 и 3 приведены результаты оценки времени запаздывания связи в системе (6) при $\gamma_x = 0.05, \gamma_y = 0$ для периодического ($r = 4$) и хаотического ($r = 10$) режимов по временным рядам длиной 2000 точек (100 характерных периодов) и 2000 точек (1000 характерных периодов). АКФ остаточных ошибок ε_2 при малом уровне шума в периодическом режиме немонотонно и долго спадает до 0.2 (рис. 2, а), а в хаотическом режиме имеет еще более сложную форму (рис. 3, а) – наблюдаются колебания АКФ с периодом, равным удвоенному основному периоду в спектре мощности $x_2(t)$, что отражает особенности динамики на аттракторе Ресслера (чередование оборотов фазовой траектории по двум разным путям) [1, 10]. На рис. 2, 3 можно выделить «благополучные» случаи, где исследуемый метод обеспечивает вероятность ошибочных выводов не более 0.1: это возмущенный периодический режим при $\sqrt{D_1} > 0.7$ (рис. 2, б, кружки) и возмущенный хаотический режим при $\sqrt{D_1} > 0.6$ (рис. 3, б, кружки) при $N = 2000 \Delta t$. При меньших значениях уровня шума f_{err} превышает 0.1.

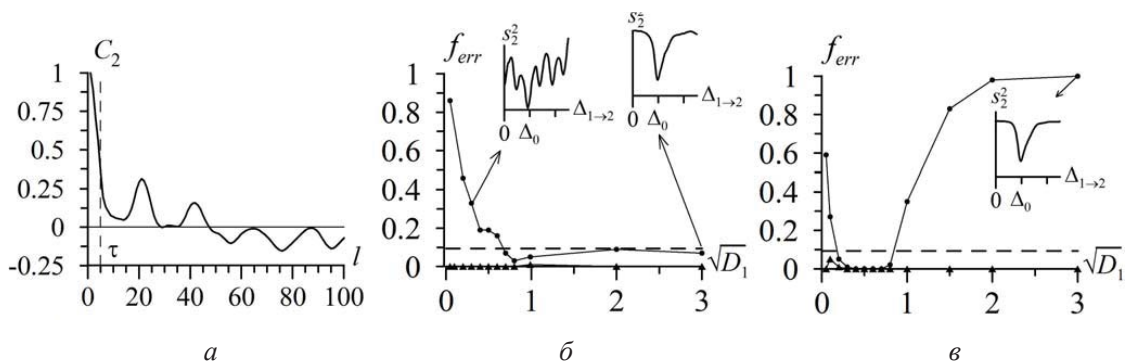


Рис. 2. Оценивание времени запаздывания связи для системы (6) при $\gamma_x = 0.05, \gamma_y = 0$ в периодическом режиме ($a = 0.1, b = 0.1, r = 4$): а – АКФ шумов ε_2 при $\sqrt{D_1} = 0.2, \sqrt{D_2} = 0.089$; б, в – частота ложных выводов в зависимости от уровня шума в ведущей системе при $N = 2000$ точек (б) и при $N = 20000$ точек (в); кружки – для асимптотического метода, треугольники – для модифицированной «огрубленной» оценки; на вставках – графики $s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$ для отдельных рядов: б – левая – для $\sqrt{D_1} = 0.3, \sqrt{D_2} = 0.089$, правая – для $\sqrt{D_1} = 3, \sqrt{D_2} = 0.089$; в – для $\sqrt{D_1} = 3, \sqrt{D_2} = 0.089$

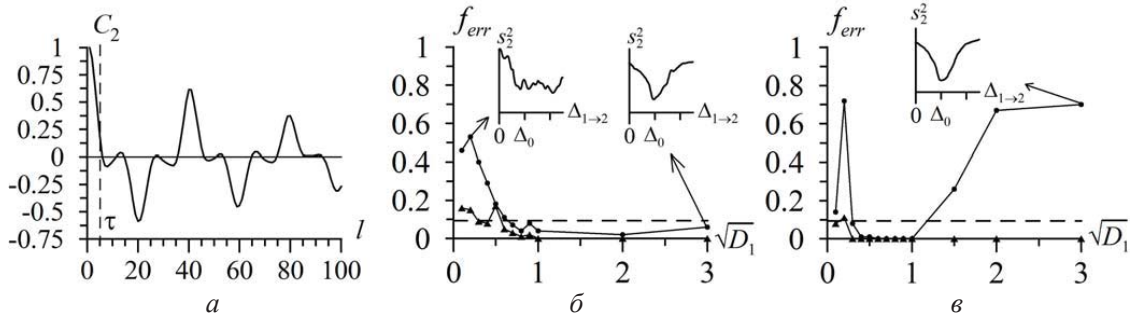


Рис. 3. Оценивание времени запаздывания связи для системы (6) при $\gamma_x = 0.05, \gamma_y = 0$ в хаотическом режиме ($a = 0.1, b = 0.1, r = 10$): a – АКФ шумов ε_2 при $\sqrt{D_1} = 0.2, \sqrt{D_2} = 0.089$; \bar{b}, \bar{v} – частота ложных выводов в зависимости от уровня шума в ведущей системе при $N=2000$ точек (\bar{b}) и при $N=20000$ точек (\bar{v}); кружки – для асимптотического метода, треугольники – для модифицированной «огрубленной» оценки; на вставках – графики $s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$ для отдельных рядов: \bar{b} – левая – для $\sqrt{D_1} = 0.2, \sqrt{D_2} = 0.089$, правая – для $\sqrt{D_1} = 3, \sqrt{D_2} = 0.089$; \bar{v} – для $\sqrt{D_1} = 3, \sqrt{D_2} = 0.089$

При увеличении длины анализируемого ряда наблюдается большая вероятность ошибочных выводов (рис. 2, \bar{v} , рис. 3, \bar{v} , кружки) при $\sqrt{D_1} > 0.9$ в случае периодического режима и при $\sqrt{D_1} > 1$ в случае хаотического режима. Это вызвано тем, что смещение оценки $\hat{\Delta}_{1 \rightarrow 2}$ относительно истинного времени запаздывания во взаимодействии Δ_0 отличается от ожидаемого для независимых гауссовых шумов значения $-\tau/2$ (по-видимому, это возникает из-за специфических особенностей взаимодействия фаз и амплитуд при данном способе введения связи). При этом ширина доверительного интервала при увеличении длины ряда становится очень мала, приводя к ошибкам. Можно сказать, что при наблюдаемом не вполне верном учете возможного смещения метод дает неоправданно «узкую» интервальную оценку.

При другом способе введения связи ($\gamma_x = 0, \gamma_y = 0.05$) результаты отличаются в сторону большего числа проблематических ситуаций (рис. 4, \bar{b}, \bar{v} , рис. 5, \bar{b}, \bar{v} , кружки), а именно в случае периодического режима f_{err} превышает допустимый уровень 0.1 даже при значительных уровнях шума в ведущей системе $\sqrt{D_1}$ даже при $N = 2000 \Delta t$. Это вызвано еще более существенным по сравнению с предыдущим примером смещением точки минимума $\hat{\Delta}_{1 \rightarrow 2}$ относительно Δ_0 . При малых значениях уровня шума $\sqrt{D_1}$ ($0.2 < \sqrt{D_1} < 0.9$) частота ложных выводов f_{err} не больше требуемого уровня, что обусловлено учетом долгого спада автокорреляционной функции остатков модели до порогового значения 0.2 (рис. 4, a), при увеличении $\sqrt{D_1}$ АКФ начинает спадать быстрее, что приводит к сужению доверительного интервала и увеличению количества ошибок.

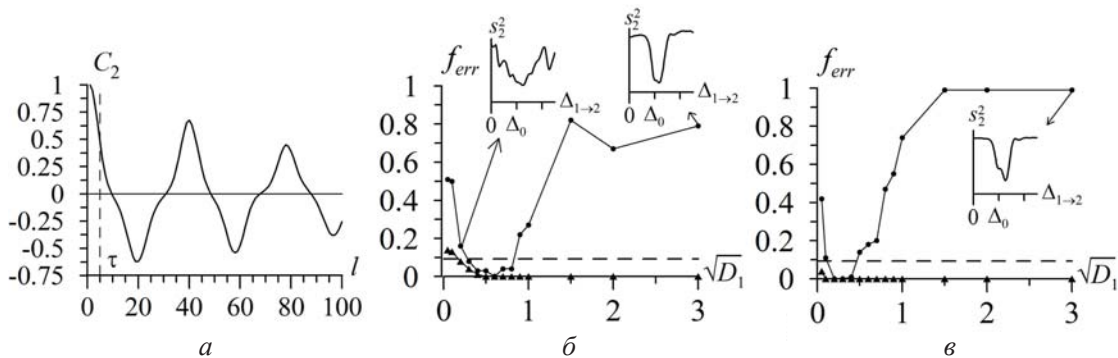


Рис. 4. Оценивание времени запаздывания связи для системы (6) при $\gamma_x = 0, \gamma_y = 0.05$ в периодическом режиме ($a = 0.1, b = 0.1, r = 4$): a – АКФ шумов ε_2 при $\sqrt{D_1} = 0.2, \sqrt{D_2} = 0.089$; \bar{b}, \bar{v} – частота ложных выводов в зависимости от уровня шума в ведущей системе при $N=2000$ точек (\bar{b}) и при $N=20000$ точек (\bar{v}); кружки – для асимптотического метода, треугольники – для модифицированной «огрубленной» оценки; на вставках – графики $s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$ для отдельных рядов: \bar{b} – левая – для $\sqrt{D_1} = 0.2, \sqrt{D_2} = 0.089$, правая – для $\sqrt{D_1} = 3, \sqrt{D_2} = 0.089$; \bar{v} – для $\sqrt{D_1} = 3, \sqrt{D_2} = 0.089$

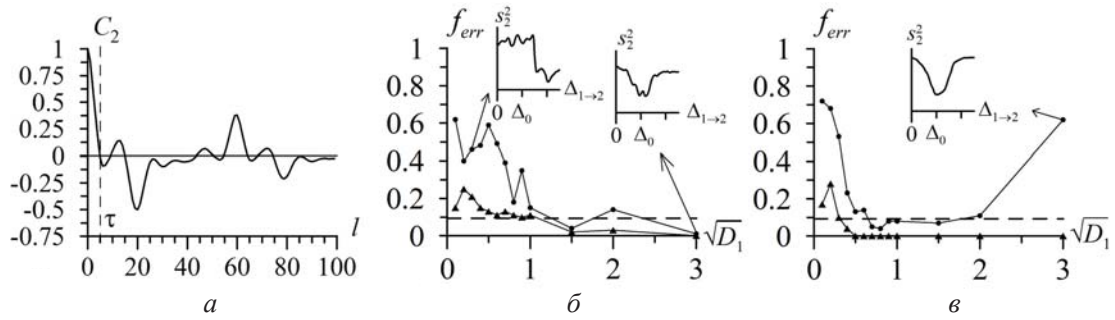


Рис. 5. Оценивание времени запаздывания связи для системы (6) при $\gamma_x = 0, \gamma_y = 0.05$ в хаотическом режиме ($a = 0.1, b = 0.1, r = 10$): a – АКФ шумов ε_2 при $\sqrt{D_1} = 0.2, \sqrt{D_2} = 0.089$; \bar{b}, \bar{v} – частота ложных выводов в зависимости от уровня шума в ведущей системе при $N = 2000$ точек (\bar{b}) и при $N = 20000$ точек (\bar{v}); кружки – для асимптотического метода, треугольники – для модифицированной «огрубленной» оценки; на вставках – графики $s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$ для отдельных рядов: \bar{b} – левая – для $\sqrt{D_1} = 0.3, \sqrt{D_2} = 0.089$, правая – для $\sqrt{D_1} = 3, \sqrt{D_2} = 0.089$; \bar{v} – для $\sqrt{D_1} = 3, \sqrt{D_2} = 0.089$

Заметим, что рассмотренные ситуации отличаются от ранее предполагавшихся независимых гауссовых шумов тем, что график $s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$ не близок к параболе. По этому признаку мы предлагаем диагностировать проблемы. А именно несимметричность графика относительно точки минимума (вставки на рис. 2, \bar{b}, \bar{v} , рис. 3, \bar{b}, \bar{v} , рис. 4, \bar{b}, \bar{v} , рис. 5, \bar{b}, \bar{v}), наличие точек перегиба или дополнительных глубоких локальных минимумов свидетельствуют о том, что рассматриваемый метод может дать ошибочные оценки. Оказывается, что во всех рассмотренных проблематических ситуациях такой критерий позволяет выявить опасность ошибок

Огрубленные оценки

Полагаем, что перспективной идеей для получения более надежных оценок запаздывания в таких случаях является отказ от локальной аппроксимации графика параболой и грубая оценка ширины глобального минимума. В соответствии с ней ниже мы предлагаем возможные конкретные варианты дополнения «асимптотического» метода оценки времени запаздывания связи, основанного на формализме максимального правдоподобия, более грубым методом. Рассмотрим график $s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$ для системы (6) при $\gamma_x = 0.05, \gamma_y = 0$ (рис. 6). Пусть $s_{2, \min}^2 = \min_{\Delta_{1 \rightarrow 2}} s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$ – минимальное значение s_2^2 в выбранном диапазоне пробных запаздываний $\Delta_{1 \rightarrow 2}$, а $s_{2, \max}^2 = \max_{\Delta_{1 \rightarrow 2}} s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$ – максимальное. Проведем линию $y(\Delta_{1 \rightarrow 2}) = s_{2, \min}^2 + (s_{2, \max}^2 - s_{2, \min}^2) / 2$ и примем в качестве интервальной оценки отрезок между точками пересечения $s_2^2(\Delta_{1 \rightarrow 2})$

и $y(\Delta_{1 \rightarrow 2})$, а именно $[\Delta_L; \Delta_R]$, где Δ_L – левая точка пересечения, Δ_R – правая (рис. 6). Ширина доверительного интервала тогда равна $M = |\Delta_R - \Delta_L|$.

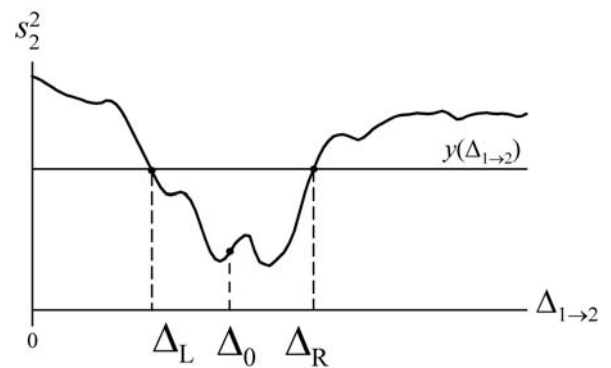


Рис. 6. Иллюстрация модифицированной интервальной оценки запаздывания

Используя такую модифицированную оценку, мы получили вероятность ошибочных оценок менее 0.05 во всех рассмотренных случаях за счет некоторого уширения доверительного интервала (см. рис. 2–5, треугольники). Например, f_{err} при $\gamma_x = 0.05, \gamma_y = 0, \sqrt{D_1} = 2, \sqrt{D_2} = 0.089, N = 1000$ периодов для такого «глобального» метода равна 0 (при доверительном интервале шириной $\pm 15\Delta t$), тогда как исходный «локальный» метод дает $f_{err} = 0.98$.

Судя по проведенным численным экспериментам, средний уровень – это величина, пригодная «с запасом», чтобы избежать ошибочных выводов для широкого класса колебательных систем. Такие оценки называют также «консер-



вативными». Чтобы получить более узкий доверительный интервал, можно использовать величину u не на среднем уровне между «фоном» и минимумом, а несколько ниже. Такое значение u следует подбирать эмпирически для тех или иных классов осцилляторов, чтобы частота ошибочных выводов о величине запаздывания была не более заданного уровня значимости 0.05. Это требует дополнительных исследований. В тех случаях, когда нужна повышенная надежность вывода о наличии запаздывания связи и ошибки крайне нежелательны, уместна предложенная оценка с использованием секущей на среднем уровне.

Приложение к реальным данным

В качестве примера применения обеих интервальных оценок (асимптотической и огрубленной) для анализа реальных сложных процессов рассмотрим задачу исследования взаимодействия процессов ЭНЮК и САК, которые представляют собой ведущие моды межгодовой климатической изменчивости в целом для Земли и для Северного полушария [21]. Выявление механизмов, формирующих эти процессы, – проблема большого фундаментального и практического значения. Особый интерес вызывает вопрос о наличии и характере взаимного влияния ЭНЮК и САК. В [13, 14] выявлено влияние ЭНЮК на САК с помощью метода моделирования фазовой динамики и высказано предположение о наличии запаздывания около 20–24 месяцев. Однако из-за отсутствия интервальных оценок времени запаздывания этот вывод нельзя было сделать с надежностью. Используем рассмотренные в данной работе оценки для уточнения этого вопроса.

Для анализа в качестве характеристики САК в [13, 14] использовалась первая мода разложения поля высоты изобарической поверхности 500 гПа в средней тропосфере Северного полушария на основе анализа «повернутых главных компонент» [22]. Индекс САК (x_1), таким образом, является характеристикой (модой) полушарного масштаба. В качестве индекса Эль-Ниньо (x_2) использовалась величина Т(Ниньо-3,4), характеризующая ТПО в соответствующей экваториальной области Тихого океана (Ниньо-3,4 – 5°N–5°S, 170°W–120°W) (все данные доступны на сайте <http://www.ncer.noaa.gov>). Следует отметить, что временные ряды с надежными данными для этих характеристик являются сравнительно короткими – со второй половины XX века (с 1950

по 2004 г. в [13, 14], т.е. 660 среднемесячных значений, рис. 7, а, б).

Для сопоставления с результатами работ [13, 14] мы использовали для анализа данные за тот же период (1950–2004 гг.). Временные ряды представлены на рис. 7, а, б. Фазы определялись путем построения аналитического сигнала с помощью комплексного вейвлета Морле $\psi(t) = \pi^{-1/4} \exp(-j\omega_0 t) \exp(-t^2/2)$, что эквивалентно полосовой фильтрации и последующему преобразованию Гильберта [23–26], но такой подход менее подвержен краевым эффектам, что важно при анализе коротких сигналов. А именно для сигнала $x_k(t)$ определяется комплексный сигнал

$$z_k(t) = \frac{1}{\sqrt{s}} \int_{-\infty}^{\infty} x_k(t') \psi^*((t-t')/s) dt',$$

где звездочка означает комплексное сопряжение, s – фиксированный временной масштаб. Фаза рассчитывается как аргумент комплексной величины $z_k(t)$. При этом имеет место полосовая фильтрация сигнала $x_k(t)$ с центральной частотой $f \approx \frac{\omega_0}{2\pi s}$, где ширина полосы определяется параметром ω_0 . При использовавшемся в [13, 14] и ниже $\omega_0 = 6$ она равна примерно 1/4 от центральной частоты $f \approx 1/s$, а краевые эффекты проявляются на интервалах длиной 1.4s [27, 28]. В [13, 14] оценивались связи при различных s , т.е. для различных «ритмов» в САК и ЭНЮК. Выводы о наличии связи получены при $s = 32$ месяца для обоих сигналов. На рис. 7, а, б пунктиром показаны временные реализации вещественной части вейвлет-коэффициента, соответствующего $s = 32$ мес.

На рис. 7, в, г представлена зависимость $s_1^2(\Delta_{2 \rightarrow 1})$ при $\tau = 8$ мес. и АКФ остаточных ошибок модели. На графике $s_1^2(\Delta_{2 \rightarrow 1})$ наблюдается минимум при $\Delta = 32$ мес. Аппроксимирующая парабола показана тонкой линией. Соответствующая «асимптотическая» точечная оценка времени запаздывания составляет $\hat{\Delta}_{2 \rightarrow 1} = 36$ мес., а интервальная оценка от 29 до 43 мес., что подтверждает прежние предположения [13, 14] о наличии запаздывания этой связи.

При этом на графике $s_1^2(\Delta_{2 \rightarrow 1})$ имеются локальные минимумы, и согласно наиболее осторожному подходу есть основания применить огрубленную оценку, хотя эти минимумы не столь выраженные, поэтому возможно применимы приближение фазовых осцилляторов

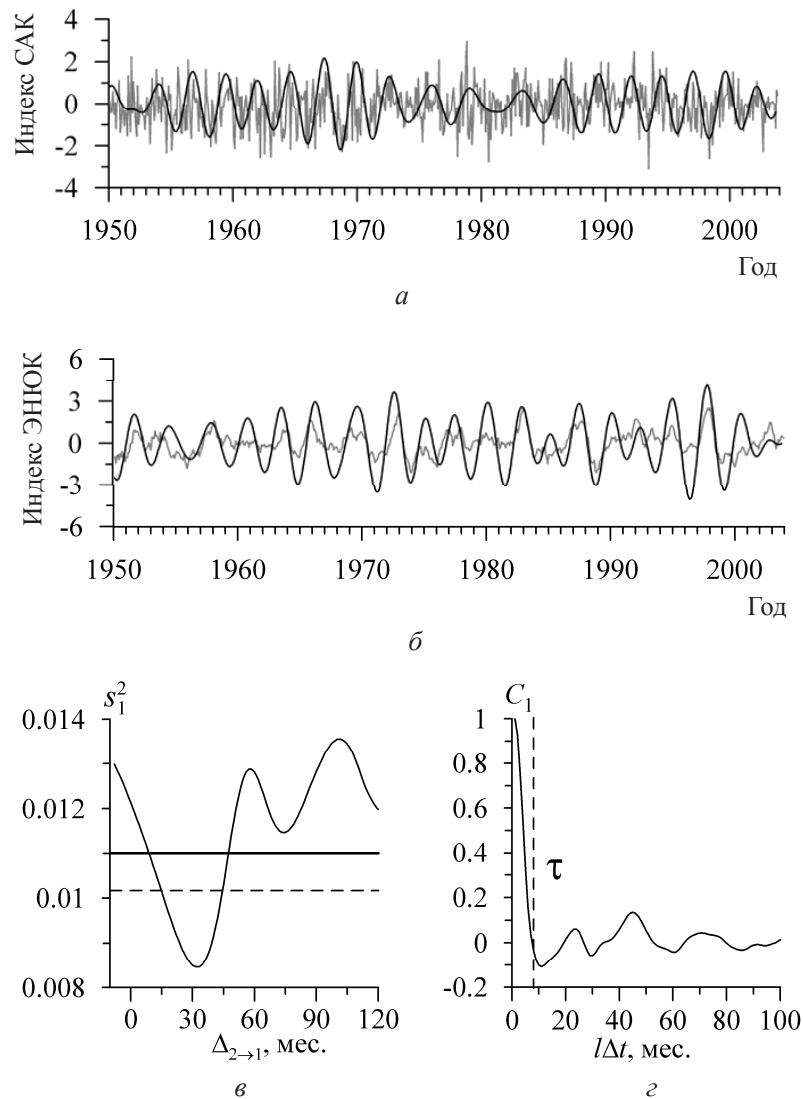


Рис. 7. Анализ запаздывания в связи между ЭНЮК на САК: *а, б* – временные ряды индексов САК (*а*) и ЭНЮК (*б*) (серые линии) и вейвлет-коэффициенты для масштаба $s = 32$ месяца (черные); *в* – зависимость $s_1^2(\Delta_{2 \rightarrow 1})$, горизонтальные линии: секущая на половинном уровне $y(\Delta_{2 \rightarrow 1}) = s_{2, \min}^2 + (s_{2, \max}^2 - s_{2, \min}^2) / 2$ (сплошная линия), секущая на уровне 1/3 $y(\Delta_{2 \rightarrow 1}) = s_{2, \min}^2 + (s_{2, \max}^2 - s_{2, \min}^2) / 3$ (штриховая линия); *г* – АКФ остатков модели, вертикальная пунктирная линия показывает значение $\tau = 8$ месяцев

с гауссовыми шумами и использованный выше асимптотический метод. Даже при использовании секущей на среднем уровне это дает интервальную оценку запаздывания от 8 до 47 мес., т.е. интервал не включает ноль, что вновь подтверждает вывод о наличии запаздывания.

Заключение

В работе показано, что асимптотический метод оценки времени запаздывания связи [15,

16], основанный на моделировании фазовой динамики, может давать ошибочные выводы о наличии запаздывания в случае систем, у которых маломерная нелинейная динамика амплитуд существенно влияет на фазы (например, для систем Ресслера с малым динамическим шумом). Для диагностики этой ситуации предложен критерий, основанный на форме графика зависимости ошибки модели от пробного запаздывания. Для получения более надежных оценок предложен



огрубленный метод, основанный на оценке «ширины» глобального минимума этой зависимости.

Оба метода применены для оценки связи между климатическими процессами Эль-Ниньо-Южное колебание и Северо-Атлантическое колебание. Прежнее [13, 14] предположение о наличии запаздывающего влияния ЭНЮК на САК подтверждается в рамках модели фазовых осцилляторов при использовании как асимптотического, так и огрубленного метода, даже в его наиболее консервативной форме (секущая на среднем уровне). Заметим, что несколько более «слабый» вариант огрубленного метода (секущая на уровне $1/3$, рис. 7, в штриховая линия) дает заметно более узкий доверительный интервал, т.е. «уточняет» оценку времени запаздывания. Однако выбор секущей при расчете огрубленной оценки требует дополнительных исследований, и данный пример представляется хорошей иллюстрацией целесообразности таких исследований, а также возможностей и места каждого из методов (асимптотического и огрубленного) при практическом использовании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-00291).

Список литературы

1. Анищенко В. С., Астахов В. В., Вадивасова Т. Е., Нейман А. Б., Стрелкова Г. И., Шиманский-Гайер Л. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. М. ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. 529 с.
2. Bezruchko B. P., Smirnov D. A. Extracting knowledge from time series : An introduction to nonlinear empirical modeling. Berlin : Springer-Verlag, 2010. 432 p.
3. Loskutov E. M., Molkov Ya. I., Mukhin D. N., Feigin A. M. Markov chain Monte Carlo method in Bayesian reconstruction of dynamical systems from noisy chaotic time series // Phys. Rev. E. 2008. Vol. 77. P. 066214.
4. Molkov Y. I., Mukhin D. N., Loskutov E. M., Timushev R. I., Feigin A. M. Prognosis of qualitative system behavior by noisy, nonstationary, chaotic time series // Phys. Rev. E. 2011. Vol. 84. P. 036215.
5. Пиковский А. С., Розенблюм М. Г., Куртс Ю. Синхронизация. Фундаментальное нелинейное явление. М. : Техносфера, 2003. 496 с.
6. Karavaev A. S., Prokhorov M. D., Ponomarenko V. I., Kiselev Gridnev V. I., Ruban E. I., Bezruchko B. P. Synchronization of low-frequency oscillations in the human cardiovascular system // Chaos. 2009. Vol. 19. P. 033112.
7. Smirnov D. A., Bezruchko B. P. Detection of coupling in ensembles of stochastic oscillators // Phys. Rev. E. 2009. Vol. 79. P. 046204.
8. Kralemann B., Rosenblum M., Pikovsky A. Reconstructing phase dynamics of oscillator networks // Chaos. 2011. Vol. 21. P. 025104.
9. Smirnov D., Bezruchko B. Estimation of interaction strength and direction from short and noisy time series // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 68. P. 046209.
10. Cimponeriu L., Rosenblum M., Pikovsky A. Estimation of delay in coupling from time series // Phys. Rev. E. 2004. Vol. 70. P. 046213.
11. Безручко Б. П., Пономаренко В. И., Прохоров М. Д., Смирнов Д. А., Тасс П. А. Моделирование и диагностика взаимодействия нелинейных колебательных систем по хаотическим временным рядам (приложения в нейрофизиологии) // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 3. С. 323.
12. Smirnov D., Barnikol U. B., Barnikol T. T., Bezruchko B. P., Hauptmann C., Buehrle C., Maarouf M., Sturm V., Freund H. -J., Tass P. A. The generation of parkinsonian tremor as revealed by directional coupling analysis // Europhys. Lett. 2008. Vol. 83. P. 20003.
13. Mokhov I. I., Smirnov D. A. El Nino-Southern Oscillation drives North Atlantic Oscillation as revealed with nonlinear techniques from climatic indices // Geophys. Res. Lett. 2006. Vol. 33. P. L03708.
14. Mokhov I. I., Smirnov D. A. Study of the Mutual Influence of the El Nino-Southern Oscillation Processes and the North Atlantic and Arctic Oscillations // Izvestiya, Atmospheric And Oceanic Physics. 2006. Vol. 42, № 5. P. 598-614.
15. Смирнов Д. А., Сидак Е. В., Безручко Б. П. Интервальные оценки времени запаздывания связи по временным рядам // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 3, вып. 1. С. 64-71.
16. Сидак Е. В., Смирнов Д. А., Безручко Б. П. Оценка времени запаздывания воздействия по временным рядам с учетом автокорреляционной функции фазового шума // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, вып. 20. С. 104-110.
17. Smirnov D., Sidak E., Bezruchko B. Detection of coupling between oscillators with analytic tests for significance // Eur. Phys. J. Special Topics. 2013. Vol. 222. P. 2441-2451.
18. Kuramoto Y. Chemical Oscillations, Waves and Turbulence. Berlin : Springer-Verlag, 1984. 176 p.
19. Pikovsky A. S., Rosenblum M. G., Kurths J. Phase synchronization in regular and chaotic systems // Intern. J. Bifurc. Chaos. 2000. Vol. 10. P. 2291-2305.
20. Анищенко В. С., Вадивасова Т. Е., Окрокверцхов Г. А., Стрелкова Г. И. Статистические свойства динамического хаоса // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. С. 163-179.
21. Climate Change 2001 : The Scientific Basis. Intergovernmental Panel on Climate Change / eds. J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer [et al.]. Cambridge : Cambridge Univ. Press. 2001. 881 p.
22. Barnston A. G., Livezey R. E. Classification, seasonality and persistence of low frequency atmospheric circulation patterns // Mon. Wea. Rev. 1987. Vol. 115. P. 1083.
23. Lachaux J. P., Rodriguez E., Le Van Quyen M., Lutz A., Martinerie J., Varela F. J. Studying single-trials of phase synchronous activity in the brain // Intern. J. Bif. Chaos. 2000. Vol. 10. P. 2429.



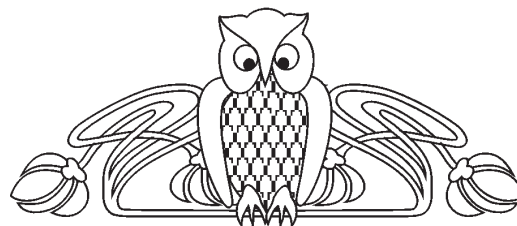
24. Kraskov A. Synchronization and Interdependence Measures and their Applications to the Electroencephalogram of Epilepsy Patients and Clustering of Data: Dissertation (PhD thesis). Research Centre Jülich, John von Neumann Institute for Computing, 2004. 90 p.
25. Kraskov A., Kreuz T., Andrzejak R. G., Stoegbauer H., Nadler W., Grassberger P. Extracting phases from aperiodic signals. 2004. arXiv:cond-mat/0409382. URL: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0409382>.
26. Короновский А. А., Макаров В. А., Павлов А. Н., Ситникова Е. Ю., Храмов А. Е. Вейвлеты в нейродинамике и нейрофизиологии. М.: Физматлит, 2013. 272 с.
27. Torrence C., Compo G. P. A practical guide to wavelet analysis // Bull. Amer. Meteorol. Soc. 1998. Vol. 79. P. 61.
28. Короновский А. А., Храмов А. Е. Непрерывный вейвлетный анализ и его приложения. М.: Физматлит, 2003. 170 с.

УДК 535.015, 617.7, 617.715, 57.085.2

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОПТИЧЕСКОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ ПРИ УКРЕПЛЕНИИ СКЛЕРЫ МЕТОДОМ ФОТОСШИВАНИЯ КОЛЛАГЕНА

М. Е. Швачкина, А. Б. Правдин

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



В работе приведен первый оценочный результат по влиянию оптического просветления на эффективность методики укрепления склеры глаза путем формирования рибофлавин/УФ фотосшивок коллагена. В предварительной серии экспериментов была рассмотрена эффективность оптического просветления склеры различными просветляющими агентами в ультрафиолетовой области (на длине волны 370 нм) и также было показано, что оптическое просветление образца склеры чистым глицерином с последующей регидратацией не приводит к изменениям его механических свойств. В эксперименте по рибофлавин/УФ фотосшиванию коллагена показано, что оптическое просветление образца склеры свиньи глицерином в идентичных (по отношению к контролю) условиях обработки рибофлавином и последующего УФ облучения приводит к большему увеличению эффективной жесткости склеры при малых деформациях.

Ключевые слова: фотосшивка коллагена, миопия, механические свойства склеры, оптическое просветление.

On the Use of Optical Clearing in Strengthening the Sclera by Collagen Photocrosslinking

М. Е. Shvachkina, A. B. Pravdin

In the paper, the first evaluation results on the effect of optical clearing on the efficiency of the technique of eye sclera strengthening through the formation of riboflavin / ultraviolet collagen photocrosslinks are presented. In a series of preliminary experiments the effectiveness of different optical clearing agents in clearing sclera in ultraviolet region (370 nm) was studied, and it was also shown that the optical clearing of sclera sample with pure glycerol with subsequent rehydration did not change its mechanical properties. In the experiment on riboflavin / UV collagen photocrosslinking it was shown that the optical clearing of the porcine sclera sample with glycerol, the conditions of treatment with riboflavin and subsequent UV irradiation being identical to the control, leads to a

greater increase in the effective stiffness of sclera at small strains.

Key words: collagen photocrosslinking, myopia, sclera mechanical properties, optical clearing.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-37-41

В настоящее время одним из распространенных глазных заболеваний является близорукость [1, 2]. Серьезной формой данного заболевания является прогрессирующая миопия, характеризующаяся быстрым падением остроты зрения за короткий промежуток времени. Одной из главных причин развития близорукости является растяжение и истончение склеры.

Склера представляет собой плотную соединительную ткань, которая в основном состоит из коллагеновых волокон, упакованных в пучки в виде ламелей и формирующую характерную слоистую структуру. Примерно 90% от толщины склеры составляет строма, которая в значительной степени определяет ее биомеханические свойства. Строма склеры состоит из косо расположенных и переплетающихся пучков коллагеновых волокон различной толщины и длины, эластических волокон, незначительного количества основного вещества, представленного нейтральными и кислыми мукополисахаридами, а также клеток (склероциты) [3]. Коллагеновые волокна упакованы в пучки и лежат в них параллельно друг другу, однако не так регулярно, как в роговице. Пучки волокон имеют широкий разброс по ширине (1–50 мкм) и толщине (0,5–



6 мкм) и имеют тенденцию быть толще и шире во внутренних слоях стромы [4].

Существуют различные методы лечения миопии различной степени, среди которых выделяют медикаментозное лечение и хирургическое вмешательство. В последнее время был предложен инновационный метод лечения прогрессирующей миопии, направленный на предотвращении деформации ткани, основанный на формировании поперечных межмолекулярных связей молекул коллагена волокон стромы склеры под действием раствора рибофлавина и ультрафиолетового излучения. Был проведен ряд работ [5–8], направленных на исследования влияния такого воздействия на склеру кролика, свиньи, человека и на возможность применения метода *in vivo*. Но УФ-индуцированное образование ковалентных связей в толще стромы склеры осложнено малой глубиной проникновения ультрафиолетового излучения из-за сильного рассеяния биотканью. Вероятно, это является как минимум одной из причин того, что данный метод приводит к незначительному увеличению прочности склеры человека и свиньи [7].

Увеличение глубины проникновения оптического излучения в биоткань может быть достигнуто при использовании оптического просветления – методики, направленной на снижение рассеивающих свойств ткани путем согласования показателей преломления дискретных рассеивателей (в случае склеры это коллагеновые волокна и их пучки) и основного вещества ткани. Можно ожидать, что если перед УФ облучением склеру, обработанную раствором рибофлавина, подвергнуть действию осмотически активных просветляющих агентов, то это будет способствовать образованию УФ-индуцированных сшивок на всей глубине диффузии рибофлавина и увеличению тем самым эффективности механического укрепления склеры.

Расчетные оценки и экспериментальные результаты показывают, что применение оптических просветляющих агентов к склере улучшает согласование показателей преломления коллагеновых волокон и межфибриллярной жидкости, что приводит к значительному уменьшению рассеяния света склерой в видимом и инфракрасном диапазоне [9–14]. Из результатов исследований следует, что при воздействии глюкозы и пропиленгликоля характерное время отклика для оптического просветления склеры составляет 10–20 мин [11].

При анализе имеющейся литературы было установлено, что исследования оптического

просветления склеры в ультрафиолетовой спектральной области практически не проводились. Поэтому нами были проведены предварительные эксперименты по сравнению эффективности различных просветляющих агентов в просветлении склеры кролика *ex vivo* на длине волны 370 нм. Именно эта длина волны в литературе предлагается для использования в методике рибофлавин/УФ сшивания коллагена склеры. Эффективность просветляющего действия оценивали по увеличению коллимированного пропускания образцов склеры, помещенных в раствор просветляющего агента.

В качестве просветляющих агентов использовали вещества и растворы, применявшиеся ранее для просветления склеры в видимой и ближней ИК областях и для просветления других тканей и не имеющие полос поглощения в области 370 нм. Были использованы растворы глюкозы в дистиллированной воде концентрацией 54% и 40% по массе. Эффективность просветляющего действия растворов глюкозы оказалась невысока: в растворе большей концентрации коллимированное пропускание увеличилось в течение 35 мин с 0% до 1.4%, в растворе глюкозы концентрацией 40% в течение 45 мин коллимированное пропускание увеличилось всего до 0.22%. 50% (по объему) раствор глицерина дал сравнимую величину увеличения пропускания за счет просветления – до 0.5%. Как и в случае глюкозы, увеличение концентрации просветляющего агента привело к увеличению эффективности просветления на 370 нм: воздействие 75% раствора увеличивает коллимированное пропускание склеры до 4.8%. Наилучшие результаты дало применение чистого 100% глицерина (ЧДА ГОСТ 6259-75), здесь через 30 минут пребывания склеры в просветляющем агенте величина коллимированного пропускания составила 23.6%. Далее, при исследовании влияния оптического просветления на усиление механических свойств свиной склеры при рибофлавин / УФ фотосшивании коллагена был использован именно чистый глицерин.

В ходе данной работы влияние оптического просветления на эффективность образования фотосшивок в склере оценивалось непосредственно по механическим свойствам образцов склеры *ex vivo*.

Механические свойства изучались с помощью динамического механического анализатора DMA Q800. В данном приборе к образцу склеры, расположенному вертикально между неподвижным и подвижным зажимами, прикла-



дывали силу, увеличивающуюся с постоянной скоростью, и регистрировали изменение длины образца. Из результатов измерений, учитывая изменение поперечного сечения образца в предположении постоянного объема, были рассчитаны механическое напряжение в образце и его относительное удлинение. Механическое напряжение σ рассчитывалось по формуле F :

$$\sigma = \frac{F(l_0 + \Delta l)}{S_0 l_0}, \quad (1)$$

где F – сила, прикладываемая к образцу, l_0 – начальная длина образца, Δl – изменение длины образца, измеряемое прибором, S_0 – начальная площадь поперечного сечения образца.

Относительное удлинение образца ε рассчитывалось согласно определению этой величины:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Для оценки и сравнения механических свойств (жесткости) образцов склеры определяли эффективное значение модуля Юнга E при относительном удлинении 18% (при расчете относительное удлинение берется не в процентах, а в долях единицы) по формуле

$$E_{0.18} = \left. \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0.18}. \quad (3)$$

Эксперименты проводились на размороженной склере свиньи. Перед экспериментами склера тщательно очищалась от эписклеральной ткани с наружной стороны и от сосудистой оболочки и сетчатки с внутренней и разрезалась в сагитальном направлении на полосы шириной 4 мм, толщина образцов в среднем составляла 0,9 мм.

На первом этапе биомеханических исследований было изучено влияние просветляющего агента – глицерина, на механические свойства склеры, для чего с помощью динамического механического анализатора сравнивались механические свойства образца склеры свиньи, хранившегося после препарирования в физиологическом растворе, образца просветленного 100% глицерином в течение 1 часа, и этого же образца, подвергнутого после механических измерений регидратации в физиологическом растворе в течение суток. Из экспериментальных данных, полученных с помощью анализатора DMA Q800, для всех трех образцов были рассчитаны значения механического напряжения и относительного удлинения образцов и построены графики их зависимости (рис. 1).

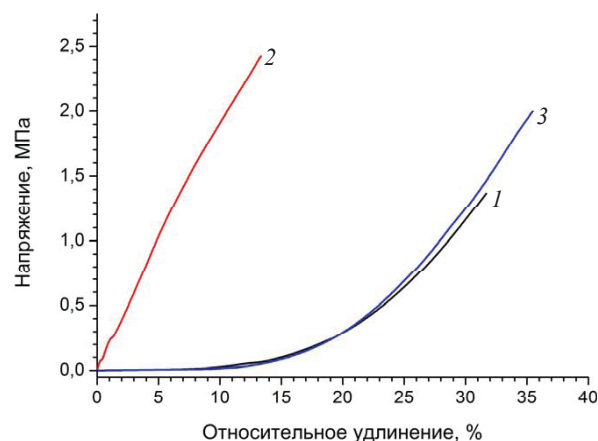


Рис. 1. Связь механического напряжения с относительным удлинением для: 1 – образца свиной склеры в физиологическом растворе, 2 – образца свиной склеры, просветленного 100% глицерином, 3 – просветленного образца свиной склеры, регидратированного в физиологическом растворе

Значительное удлинение образца склеры из физиологического раствора (кривая 1) при малой приложенной силе может быть в большей степени обусловлено переориентацией (во внутренних слоях стромы) коллагеновых волокон (пучков) и «расправлением» их волнистой структуры (во внешних слоях стромы), а не их осевым растяжением. Из рис. 1 видно, что характеристика образца, подвергнутого просветлению в 100% глицерине (кривая 2), не имеет такого начального участка и начиная с самых малых деформаций практически подчиняется закону Гука. Линейная аппроксимация экспериментальной зависимости дает для модуля Юнга значение 18,8 МПа, в то время как эффективное значение модуля Юнга при относительном удлинении 18% для образца из физиологического раствора составило всего 4,2 МПа. Это свидетельствует о значительном увеличении жесткости склеры при просветлении 100% глицерином, что может быть связано с дегидратацией и замещением воды глицерином и в имеющих гликопротеиновую и гликозаминогликановую природу поверхностях коллагеновых волокон, и в основном веществе стромы (содержащем гликозаминогликаны), которые в нативном состоянии не препятствуют скольжению волокон друг относительно друга при переориентации и «расправлении». Этот эффект по сути повторяет изменение механических свойств склеры при высушивании.

Такое значительное увеличение жесткости при просветлении оказалось в высокой степени обратимым. Кривая 3, характеризующая меха-



нические свойства регидратированного образца хорошо совпадает с характеристикой нативного образца (кривая 1). Для регидратированного в физиологическом растворе образца склеры эффективное значение модуля Юнга при относительно удлинении 18% составило 4.6 МПа. Таким образом, можно утверждать, что само по себе оптическое просветление глицерином, сопровождающееся регидратацией, не приводит к изменению механической прочности (жесткости) склеры.

Для изучения влияния оптического просветления на эффективность методики образования сшивок, описанной в работах [5–8], были сравнены механические свойства образца свиной склеры, обработанного 0.1% раствором рибофлавина и ультрафиолетовым излучением длиной волны 370 нм и образца склеры (обработанного 0.1% раствором рибофлавина), просветленного 100% глицерином, а затем подвергнувшегося УФ облучению. Для этого два образца размороженной свиной склеры помещались в 0.1% раствор рибофлавина на 1 час. После этого один из образцов просветляли в течение 1 часа. Из-за возможного вымывания рибофлавина глицерином из склеры оптическое просветление склеры образца проводилось в растворе рибофлавина в 100% глицерине. Затем оба образца склеры облучались ультрафиолетом в течение 30 мин. Для этого с помощью фильтра УФС 6 из спектра излучения дуговой ксеноновой лампы выделялась ультрафиолетовая область с максимумом излучения на длине волны 370 нм. Плотность ультрафиолетового излучения на поверхности образцов составила 14 мВт/см². После облучения оба образца помещались в физиологический раствор на сутки (для регидратации просветленного образца), затем проводились измерения их механических свойств. Полученные зависимости механическое напряжение – относительное удлинение образцов представлены на рис. 2. На этом же рисунке в качестве контроля приведены данные для исходного, не подвергнутого сшивке, образца.

Из полученных зависимостей были рассчитаны эффективные значения модуля Юнга при относительном удлинении 18%, которые составили: 8.3 МПа для образца, обработанного по обычной методике получения рибофлавин/УФ сшивок, 21.9 МПа для образца склеры, просветленного глицерином перед проведением УФ облучения, а затем регидратированного в течение суток, и 3.4 МПа для контрольного образца, хранившегося в физиологическом растворе.

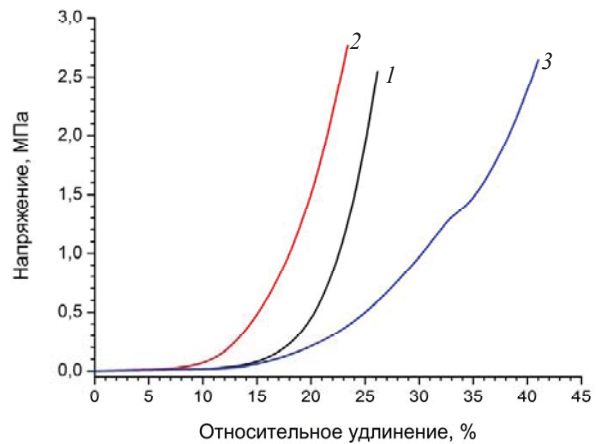


Рис. 2. Связь механического напряжения с относительным удлинением для: 1 – образца свиной склеры, обработанного раствором рибофлавина и ультрафиолетом, 2 – образца свиной склеры, обработанного раствором рибофлавина, просветленного 100% глицерином и облученного ультрафиолетом, 3 – образца свиной склеры в физиологическом растворе

Полученные результаты нужно, несомненно, рассматривать как предварительные и оценочные, и необходимо проведение систематических исследований режимов диффузии рибофлавина, просветления и УФ облучения с целью оптимизации методики укрепления склеры путем фотосшивания коллагена. Однако даже в рамках обсуждения этих первых результатов можно говорить о том, что оптическое просветление в идентичных условиях обработки образца склеры рибофлавином и последующего УФ облучения приводит к большему увеличению эффективной жесткости склеры при малой относительной деформации. Такое увеличение жесткости может быть обусловлено не только повышением количества образовавшихся фотосшивок, но и фиксацией при образовании сшивок изменений в микроструктуре коллагеновых волокон под действием глицерина [15] и изменений, связанных с дегидратацией ткани при просветлении.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (№ НШ-703.2014.2).

Список литературы

1. McBrien N. A., Gentle A. Role of the sclera in the development and pathological complications of myopia // Progress in retinal and eye research. 2003. Vol. 22, № 3. P. 307–338.



2. Morgan I. G., Ohno-Matsui K., Saw S. M. Myopia // Lancet. 2012. Vol. 379, № 9827. P. 1739–1748.
3. Bum B. B. Строение зрительной системы человека. М. ; Одесса : Астропринт, 2003. 650 с.
4. Komai Y., Ushiki T. The three-dimensional organization of collagen fibrils in the human cornea and sclera // Investigative ophthalmology & visual science. 1991. Vol. 32, № 8. P. 2244–2258.
5. Wollensak G., Spoerl E. Collagen crosslinking of human and porcine sclera // J. of Cataract & Refractive Surgery. 2004. Vol. 30, № 3. P. 689–695.
6. Wollensak G., Iomdina E. Long – term biomechanical properties of rabbit sclera after collagen crosslinking using riboflavin and ultraviolet A (UVA) // Acta ophthalmologica. 2009. Vol. 87, № 2. P. 193–198.
7. Zhang Y., Li Z., Liu L., Han X., Zhao X., Mu G. Comparison of Riboflavin/Ultraviolet-A Cross-Linking in Porcine, Rabbit, and Human Sclera // BioMed research international. 2014. Vol. 2014.
8. Wollensak G., Iomdina E., Dittert D. D., Salamatina O., Stoltenburg G. Cross – linking of scleral collagen in the rabbit using riboflavin and UVA // Acta Ophthalmologica Scandinavica. 2005. Vol. 83, № 4. P. 477–482.
9. Тучин В. В. Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике. М. : Физматлит, 2013. 812 с.
10. Tuchin V. V., Maksimova I. L., Zimnyakov D. A., Kon I. L., Mavlyutov A. H., Mishin A. A. Light propagation in tissues with controlled optical properties // J. of Biomedical Optics. 1997. Vol. 2, № 4. P. 401–417.
11. Bashkatov A. N., Tuchin V. V., Genina E. A., Sinichkin Y. P., Lakodina N. A., Kochubey V. I. Human sclera dynamic spectra: in-vitro and in-vivo measurements // BiOS'99 Intern. Biomed. Optics Symp. Intern. Society for Optics and Photonics, Proceedings of SPIE. 1999. Vol. 3591. P. 311–319.
12. Генина Э. А., Башкатов А. Н., Синичкин Ю. П., Тучин В. В. Оптическое просветление склеры глаза in vivo под действием глюкозы // Квант. электр. 2006. Т. 36, № 12. С. 1119–1124.
13. Tuchin V. V., Bashkatov A. N., Genina E. A., Sinichkin Y. P. Scleral tissue clearing effects // Proceedings of SPIE. 2002. Vol. 4611. P. 54–58.
14. Zaman R. T., Rajaram N., Nichols B. S., Rylander H. G., Wang T., Tunnell J. W., Welch A. J. Changes in morphology and optical properties of sclera and choroidal layers due to hyperosmotic agent // J. of Biomedical Optics. 2011. Vol. 16, № 7. P. 077008-1–077008-14.
15. Yeh A. T., Choi B., Nelson J. S., Tromberg B. J. Reversible dissociation of collagen in tissues // J. of Investigative Dermatology. 2003. Vol. 121, № 6. P. 1332–1335.

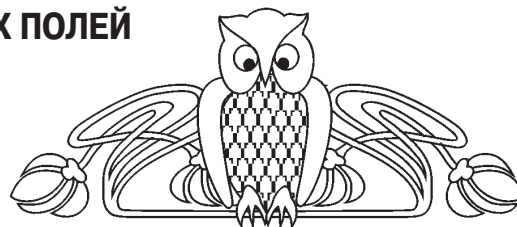
УДК 539.182/184, 519.677

РАСЧЕТ МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

К. В. Березин, А. В. Новоселова, М. Л. Чернавина,

В. И. Березин, **В. В. Новоселов**

Саратовский государственный университет
E-mail: nusena1975@mail.ru



Предложена оригинальная методика расчета масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей, не требующая вычисления производных от частот по масштабирующим множителям и позволяющая проводить масштабирование силового поля в зависимых естественных координатах.

Ключевые слова: квантово-механические расчеты, колебательные спектры молекул, эмпирическая коррекция, силовые постоянные молекул, волновые числа, метод масштабирующих множителей Пулаи.

Calculation of Scale Factors for Quantum-mechanical Force Fields

К. V. Berezin, A. V. Novoselova, M. L. Chernavina,
V. I. Berezin, **V. V. Novoselov**

A computer-assisted method for the calculation of scaling factors for refining the quantum-mechanical force fields of polyatomic molecules

by the Pulay technique is suggested. The method is an iteration procedure and does not involve the calculation of derivatives of the frequencies of vibrations with respect to the scaling factors.

Key words: quantum chemical calculations, vibrational spectra of molecules, empirical correction, harmonic force fields, wavenumbers, Pulay's scaling method.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-41-44

Введение

В последнее время благодаря повышению производительности компьютеров и развитию теории, особенно теории функционала плотности [1], появилась возможность получать надежные силовые и электрооптические поля сложных многоатомных молекул, содержащих в своем составе более 100 атомов первого и второго



периода, путем проведения прямых квантово-механических расчетов с применением программ для соответствующих расчетов. В нашем случае в качестве программы для квантово-механических расчетов мы использовали программу Gaussian [2]. Вычисленные в рамках гармонического приближения значения силовых постоянных, как правило, имеют завышенные значения. Это завышение значений силовых постоянных обусловлено ошибкой в определении гармонической части потенциала из-за приближенности теоретических методов и неучетом ангармоничности колебаний. Ошибка в значениях силовых постоянных неизбежно влечет за собой ошибку в значениях колебательных волновых чисел для фундаментальных колебаний.

На сегодняшний день существует несколько способов, позволяющих улучшить данную ситуацию. Во-первых, расчет молекулярной колебательной системы можно проводить в ангармоническом приближении. Во-вторых, можно масштабировать гармоническое силовое поле, решая обратную колебательную задачу, и, в-третьих, можно масштабировать сами волновые числа, используя метод линейного масштабирования [3]. Расчеты больших молекулярных систем в ангармоническом приближении сопряжены с определенными трудностями, в частности с большой ресурсоемкостью задачи. Поэтому методы корректировки вычисленных в рамках гармонического приближения силовых постоянных или волновых чисел на сегодняшний день не утратили своей актуальности. Развитию методики масштабирования гармонических силовых полей многоатомных молекул с использованием масштабированных множителей Пулаи [4–10] и посвящена данная работа.

1. Метод вычисления масштабированных множителей

Масштабирование квантово-механических силовых полей выполняется по методу Пулаи [4–10] с применением преобразования силового поля по соотношению

$$K' = TKT, \quad (1)$$

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

$$K'_{ij} = \sqrt{t_i t_j} K_{ij}. \quad (2)$$

Нами предложен матричный метод вычисления масштабированных множителей $\sqrt{t_i}$, который отличается от общепринятых [5, 11] тем, что его

применение не требует вычисления производных от частот по масштабированным множителям, что позволяет упростить алгоритмизацию и повысить скорость вычислений. В основе метода лежит матричное соотношение [12]:

$$T_i = (L\Omega L^{-1})_i, \quad (3)$$

которое, как видно, по диагональным элементам правой части позволяет найти элементы матрицы масштабирования, используя лишь матрицу форм колебаний молекулы L и диагональную матрицу Ω с элементами в виде отношения опытных и вычисленных частот колебаний:

$$\Omega_i = \frac{\nu_i^{\text{оп}}}{\nu_i^{\text{выч}}}. \quad (4)$$

Сам вычислительный процесс для нахождения матрицы масштабирования T складывается из следующих итерационных процедур.

1. На первом шаге матрица масштабирования полагается равной единичной матрице E .
2. Масштабируется исходное квантовое силовое поле:

$$K1 = TKT = EKE. \quad (5)$$

3. Решается колебательное уравнение в независимых естественных координатах с заданной матрицей кинематических коэффициентов A и исходным квантовым силовым полем $K1$:

$$AK1L1 = L1A1_{\text{выч}}. \quad (6)$$

Из решения находятся нормированные формы колебаний $L1$ и вычисленные частоты колебаний $\nu1_i^{\text{выч}}$.

4. В соответствии с выбранным отношением опытных и вычисленных частот строится диагональная матрица отношения частот $\Omega1$ с элементами $\nu_i^{\text{оп}}/\nu1_i^{\text{выч}}$.

5. По (4) вычисляются элементы матрицы масштабирования:

$$T1_i = (L1\Omega1L1^{-1})_{ii}. \quad (7)$$

6. Для каждой совокупности эквивалентных по масштабированию естественных координат γ вычисляется средний масштабированный элемент:

$$T1 = \sum_{j=1}^{n_\gamma} \frac{T1_j}{n_\gamma}, \quad (8)$$

где n_γ – число естественных координат в совокупности $\gamma (n_\gamma = n_1, n_2, \dots, n_p)$, p – число различных совокупностей эквивалентных по масштабированию координат.

7. Из средних масштабированных элементов $T1^{(\gamma)}$ строится матрица масштабирования $T1_{\text{ср}}$ для всей молекулы.



8. Вычисляется матрица масштабирования для второго шага как произведение матрицы масштабирования предыдущего шага на $T1_{cp}$:

$$T2 = ET1_{cp}. \quad (9)$$

9. На втором шаге с помощью $T2$ вычисляется силовое поле:

$$K2 = T2K1T2. \quad (10)$$

10. Решается колебательное уравнение:

$$AK2L2 = L2\Lambda2_{выч}. \quad (11)$$

11. Вычисляются элементы матрицы отношения частот:

$$\Omega2_i = v_i^{оп} / v2_i^{выч}. \quad (12)$$

12. Находятся элементы матрицы масштабирования:

$$T2_i = (L2\Omega2L2^{-1})_{ii}. \quad (13)$$

13. Проводится их усреднение в пределах каждой эквивалентной по масштабированию совокупности координат:

$$T2^{(\gamma)} = \sum_{j=1}^{n_j} \frac{T2_j}{n_j}. \quad (14)$$

Из средних масштабирующих элементов $T2^{(\gamma)}$ строится матрица масштабирования $T2_{cp}$ для всей молекулы.

14. Вычисляется матрица масштабирования для третьего шага как произведение матриц масштабирования первого шага на $T2_{cp}$

$$T3 = T1_{cp} T2_{cp}. \quad (15)$$

Описанный матричный итерационный метод является сходящимся благодаря условиям (9), (15).

Если при масштабировании используются частоты колебаний изотопозамещенных молекул, то вводится дополнительное усреднение элементов матрицы масштабирования по изотопам. На шестом шаге процедуры находится средний масштабирующий элемент матрицы масштабирования для m изотопов:

$$T1_{изот}^{(\gamma)} = \sum_{s=1}^m \frac{T2_s^{(\gamma)}}{m}, \quad (16)$$

а на седьмом шаге процедуры матрица масштабирования $T1_{cp}$ строится из средних элементов матрицы масштабирования для изотопов $T1_{изот}^{(\gamma)}$.

В системе зависимых естественных координат матрица нормированной формы колебаний L в (3) становится особенной из-за условия нормировки, так как нормировочный множитель для зависимых колебаний, имеющих нулевые частоты, тоже становится нулевым. Анализ этой

проблемы показал, что в случае зависимых координат вместо L в (3) можно использовать ненормированную форму колебаний, т.е. собственные векторы колебательной задачи S_z в зависимых естественных координатах. Векторы S_z находятся из преобразования подобия

$$S_z^{-1} (A_z K_z) S_z = \Lambda \quad (17)$$

и по определению обратная матрица S_z^{-1} существует.

В связи с этим основное соотношение итерационного метода (3) легко обобщается на случай зависимых координат и принимает вид

$$T_i = (S_z \Omega S_z^{-1})_{ii}. \quad (18)$$

Матрица Ω содержит дополнительно отношения нулевых частот для зависимых колебаний, которые полагаются равными единице.

Алгоритм реализован в программной среде MathCAD и прошел успешную апробацию на примере масштабирования квантово-механических силовых полей, полученных методом функционала плотности B3LYP с различными наборами гауссовских функций для молекул N-окиси пиридина, порфина, тетразапорфина и ряда других соединений. Так, например, для молекулы порфина среднее абсолютное отклонение вычисленных значений волновых чисел от экспериментальных не превысило 6 см^{-1} , что вполне достаточно для успешного моделирования колебательных спектров сложных многоатомных молекул.

Выводы

Разработана оригинальная методика расчета масштабирующих множителей Пулаи для квантово-механических силовых полей, не требующая вычисления производных от частот по масштабирующим множителям и позволяющая проводить масштабирование силового поля в зависимых естественных координатах.

Список литературы

1. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
3. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wave number-linear scale factors // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 325, № 4. P. 477–483.



4. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J. E., Vargha A. Combination of theoretical *ab initio* and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 7037–7047.
5. Baker J., Jarzecki A. A., Pulay P. Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, № 8. P. 1412–1424.
6. Pulay P., Fogarasi G., Zhou X., Taylor P.W. *Ab initio* prediction of vibrational spectra : a database approach // Vib. Spectr. 1990. Vol. 1, № 2. P. 159–165.
7. Jarzecki A. A., Kozłowski P. M., Pulay P., Ye B. -H., Li X. -Y. Scaled quantum mechanical and experimental vibrational spectra of magnesium and zinc porphyrins // Spectrochim. Acta. 1997. Vol. 53, № 8. P. 1195–1209.
8. Kozłowski P. M., Jarzecki A. A., Pulay P. Vibrational Assignment and Definite Harmonic Force Field for Porphine. 1. Scale Quantum Mechanical Results and Comparison with Empirical Force Field // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 17. P. 7007–7013.
9. Kozłowski P. M., Zgierski M. Z., Pulay P. An accurate in-plane force fields for porphine. A scaled quantum mechanical study // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 247, № 4–6. P. 379–385.
10. Kozłowski P. M., Rush T. S.III., Jarzecki A. A., Zgierski M. Z., Chase B., Piffat C., Ye B. -H., Li X. -Y., Pulay P., Spiro T. G. DFT-SQM force field for nickel porphine : Intrinsic ruffling // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103, № 10. P. 1357–1366.
11. Краснощечков С. В., Абраменков А. В., Панченко Ю. Н. Определение масштабирующих множителей молекулярных силовых полей методом наименьших квадратов с использованием псевдообратной матрицы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26, № 1. С. 29–33.
12. Березин К. В. Матричный метод нахождения масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей // Оптика и спектр. 2003. Т. 94, № 3. С. 309–314.

УДК 539.194; 539.196.3

ИК СПЕКТРЫ САЛОЛА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Л. М. Бабков¹, Н. А. Давыдова², И. В. Ивлиева¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

²Институт физики НАН Украины, Киев

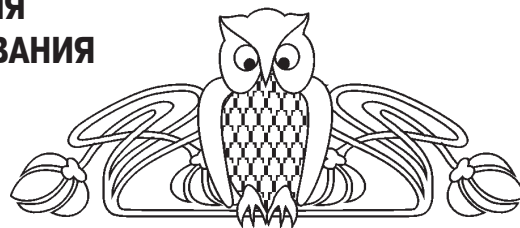
В температурном интервале 11–298 К измерены ИК спектры стабильной и метастабильной фаз салола. Обнаружены различия, которые предположительно обусловлены конформационными изменениями и влиянием водородных связей. С целью обоснования выдвинутого предположения проведено моделирование структуры и ИК спектров салола методом теории функционала плотности. Минимизированы энергии, оптимизированы геометрические параметры, вычислены силовые постоянные и дипольные моменты конформеров и комплексов с водородной связью, рассчитаны их ИК спектры. На основе анализа результатов моделирования и данных эксперимента по ИК спектрам обоснована возможность конформационных изменений и образования внутренних и внешних водородных связей в образце салола в стабильной и метастабильной фазах, дана интерпретация его ИК спектров.

Ключевые слова: салол, конформер, димер, полиморфизм, ИК спектр, частота, интенсивность.

IR Spectra of Salol and theirs Interpretation by Molecular Modeling

L. M. Babkov, N. A. Davydova, I. V. Ivlieva

IR spectra of salol have been measured at stable and metastable phases at temperature range from 11 to 298 K. IR spectra are dif-



ferent. We suggest that conformational mobility of salol and influence of H-bonding are responsible for the differences. The hypothesis was conformed by the results of computer simulation of geometrical structure and IR spectra of salol during optimization in DFT method. The energy was minimized, the geometric parameters were optimized, and the force constants and dipole moments were calculated, as well as the IR spectra of conformers and hydrogen-bonded complexes. The possibility of conformational mobility and inter- and intramolecular H-bonding of the sample was confirmed by the results of computer simulation and experimental data. The observed IR spectra were interpreted.

Key words: salol, conformer, dimer, polymorphism, IR spectrum, frequency, intensity.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-44-54

Введение

Предметом исследования в данной работе стали конформационная подвижность и водородная связь в полиморфных модификациях салола, проявляющиеся в его ИК спектрах при температурных изменениях. Наряду со стабильной и метастабильной полиморфными модифи-



кациями салол обладает стеклофазой, изначально определившей к нему интерес, что стимулировало настоящие детальные исследования его кристаллических полиморфных модификаций. Установление микроструктуры стёкол является одной из фундаментальных проблем физики твёрдого тела. Анализ данных экспериментальных исследований свидетельствует о наличии в стеклофазе структурных образований с линейными размерами порядка 1 нм, которые обладают характерными универсальными особенностями, проявляющимися в их динамике и колебательных спектрах («бозонный пик»), меняющимися механизмом релаксации электронного возбуждения. Их нельзя понять в полной мере, не изучив процесс стеклования. Спектроскопические методы – один из основных инструментов изучения структурных превращений в этом процессе. По колебательным спектрам комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного ИК поглощения в настоящее время можно установить формирование метастабильных фаз в переохлажденных жидкостях и определять их эволюцию. Экспериментальные методы колебательной спектроскопии, дополненные теоретическими методами молекулярного моделирования, позволяют получать достоверную информацию о строении молекулярной системы, её механических и электрооптических параметрах, используемых в решениях задач теоретической спектроскопии, на основе результатов которых интерпретируются колебательные спектры, выясняются особенности перехода вещества в аморфное состояние и процессов, сопровождающих этот переход.

Салол оказался удобным объектом для проведения таких исследований. Температуры плавления, стеклования и начала нуклеации его легко достижимы. Экспериментально установлена структура его кристаллических фаз – стабильной (орторомбической) с температурой плавления 315 К и метастабильной (моноклинной) с температурой плавления 301,5 К [1]. Определена температура начала нуклеации в переохлажденном жидком состоянии, которая составляет 260 К [2]. Установлено, что при понижении температуры до 260 К в переохлажденной жидкости образуются флуктуирующие зародыши, создающие динамическую неоднородность. При дальнейшем охлаждении эти зародыши становятся элементами структуры стекла. Температура стеклования обеих фаз одинакова и составляет 224 К. Условия, при которых реализуется стеклофаза салола, описаны в работах [1–3].

Детальные экспериментальные и теоретические исследования салола при нормальных условиях проведены в работе [4]: изучены структура и колебательные спектры его кристаллов, выращенных из переохлажденного расплава. Измерены спектры КР его поликристалла и раствора в четыреххлористом углероде в области 0–4000 см^{-1} , спектр ИК поглощения в области 30–10000 см^{-1} , ИК спектр кристалла в поляризованном свете в области 30–3200 см^{-1} . С помощью метода теории функционала плотности (ТФП) [5,6] с использованием гибридных функционалов B3LYP и MPV1PW91 [7] в базисах 6-31 G и 6-31G(d,p) рассчитаны геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и их интенсивности в ИКС и СКР изолированной молекулы. На основании полученных результатов дана интерпретация измеренных колебательных спектров, установлено наличие внутримолекулярной водородной связи, образованной за счёт обобществления протона между атомами кислорода карбонильной и гидроксильной групп молекулы. Результаты работы [4] учитывались при исследовании структуры и ИК спектров салола в стеклофазе [3] и его полиморфных модификаций в данной статье. Однако их недостаточно, поскольку цель поставленного исследования иная: она связана с обоснованием возможности конформационных изменений и образования водородных связей в образце салола.

ИК спектры полиморфных модификаций салола, измеренные при одной температуре, отличаются друг от друга, что обусловлено различием упаковок, конформационного состава образца и влиянием водородной связи. В исследуемом образце при температурных изменениях не исключена реализация конформеров с различной ориентацией плоскости фенильного кольца относительно оставшейся части молекулы. Формирование широкой полосы 3100–3250 см^{-1} ИК спектра, отнесенной к валентному колебанию связи О–Н, нуждается в детализации, а её интерпретацию можно уточнить, допустив наличие в образце межмолекулярных водородных связей. Для достижения поставленной цели необходим анализ ИК спектров салола, измеренных в широком интервале температур, на основе результатов моделирования структуры и спектров молекулярных систем (конформеров и Н-комплексов), которые могут реализоваться в определённых интервалах температуры.

Таковы мотивы, стимулировавшие исследование, результаты которых обсуждаются в данной статье.



Эксперимент и моделирование

ИК спектры салола измерены на Фурье-спектрометре фирмы BrukerIFS-88 с разрешением 2 см^{-1} в спектральной области $300\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Образец исследуемого вещества закреплялся в криостате OxfordND 1754, обеспечивающем изменение температуры от 12 до 350 К. Контроллер температуры OxfordITC4 обеспечивал точность измерений 0,1 К. Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью комплекса OPUS. Образцы салола размещались между тщательно отполированными пластинками кристаллов CsI, прозрачными в ИК области. Пластинки кристаллов CsI закреплялись в держателе, который монтировался на холодный палец в криостате.

ИК спектры салола измерены в двух фазах: стабильной при температурах 11, 70, 110, 150, 190, 230, 298 К, и метастабильной при 11, 70, 110, 150, 190, 210 К.

Проведено моделирование структуры и ИК спектров конформеров и димеров салола методом ТФП [5, 6] с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31 G(d) стандартного программного пакета GAUSSIAN 03 [8]. Минимизированы их энергии, оптимизированы геометрии, рассчитаны электрооптические параметры и ИК спектры.

Конформеры 1, 2, 3 и 4 различались ориентацией фенильного кольца относительно остальной части молекулы. В ходе моделирования конформера 3 воспроизведены результаты работы [4], полученные в рамках гармонического приближения для изолированной молекулы (рис. 1). Угол поворота вокруг связи $\text{C}_8\text{--O}_{10}$, определяющий ориентацию фенильного кольца относительно остальной части молекулы, в рассчитанной модели оказался равным 58° , что на 12° меньше значения, полученного в [4]. Для остальных конформеров этот угол был фиксирован: 0° – для конформера 1, 30° – для конформера 2 и 90° – для конформера 4.

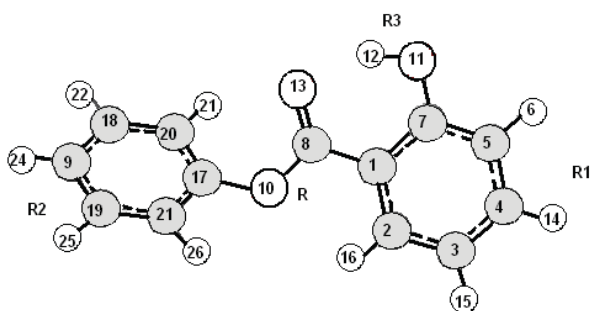


Рис. 1. Строение изолированной молекулы салола

Оптимизированы структуры 5, 6 и 7 Н-комплексов салола. Комплексы 5 и 6 представляют собой димеры с водородными связями, образовавшимися обобществлением протона между кислородами гидроксильных групп, комплекс 7 – циклический димер с двумя Н-связями, образованными обобществлением протонов кислородами гидроксильных и карбонильных групп (рис. 2).

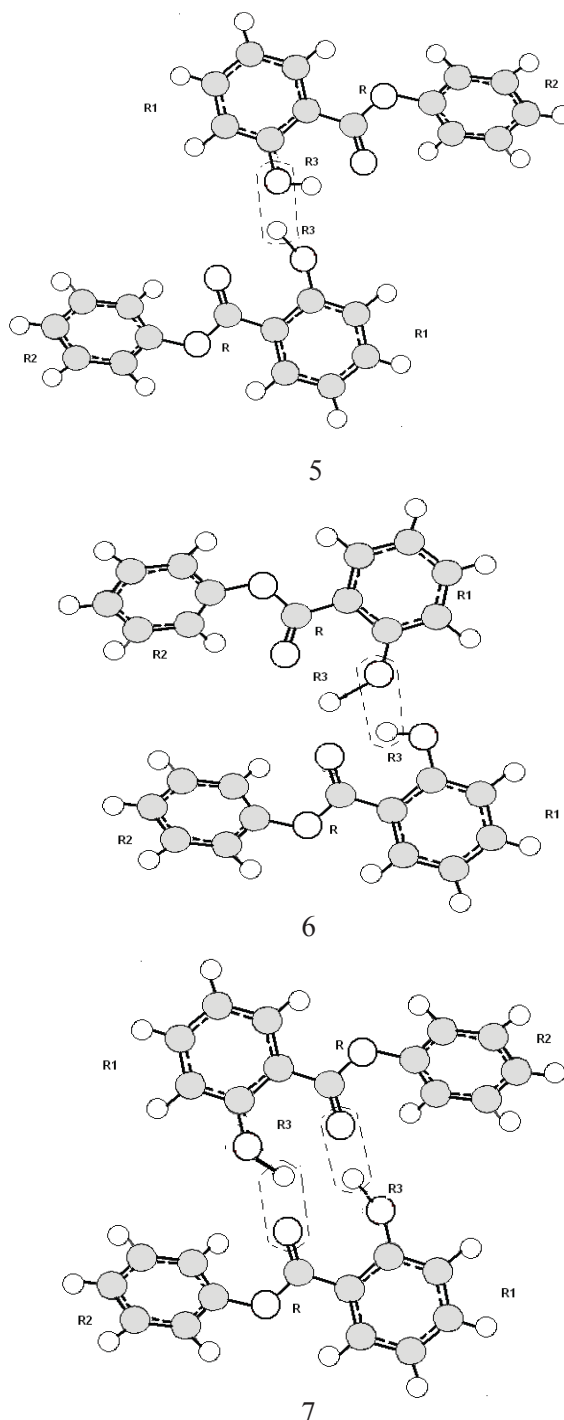


Рис. 2. Н-комплексы 5, 6, 7 салола



Обсуждение результатов

Общий анализ. Полученные значения геометрических параметров конформеров и димеров лежат в пределах, допустимых в структурной химии, и могут оцениваться как достоверные. В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные параметры конформеров и димеров: энергии, дипольные моменты, энергии водородных связей, геометрические параметры водородных мостиков,

частоты валентных колебаний связей О-Н, их сдвиги и интенсивности в ИК спектрах.

Экспериментально установлено, что салол переходит в стабильную или метастабильную фазу в зависимости от того, нагревается образец или охлаждается. Стабильная фаза образуется при нагревании стекла. Метастабильная – при охлаждении жидкости. ИК спектры полиморфных модификаций различаются.

Таблица 1

Рассчитанные параметры конформеров салола

Конформер	E, Хартри	μ , D	R_{CH} , Å	$R_{\text{O-H}}$ *, Å	ν_{CH} , cm^{-1}	I_{IR} , км/моль
1 (0°)	-727,064238	1,93	0,988 1,085*	1,744 1,551*	3156 3042*	339,5 258,2*
2 (30°)	-727,083272	2,03	0,988	1,744	3154	360,7
3 (58°)	-727,094399	2,35	0,988	1,744	3152	349,5
4 (90°)	-727,092101	2,34	0,988	1,744	3152	346,1

Примечание. *Параметры, относящиеся к водородному мостику С-Н - - - О, все остальные – к О-Н - - - О.

Таблица 2

Рассчитанные параметры конформера 3 салола и его димеров

Объект	E, Хартри	μ , D	ΔH , ккал/моль	$R_{\text{OH-O}}$, Å	ν_{OH} , cm^{-1}	$\Delta \nu$, cm^{-1}	I_{IR} , Км/моль
Молекула	-727,094399	2,35	–	–	3152	–	349,5
Димер 5	-1454,192849	1,80	– 2,5	– 3,26	3151 3226	1 74	377,0 418,7
Димер 6	-1454,192505	1,41	– 2,3	– 3,18	3168 3206	16 54	378,1 333,2
Димер 7	-1454,192342	0,65	1,1 1,1	3,31 3,39	3205 3238	53 86	503,1 204,5

Температурные изменения в спектрах полиморфных модификаций можно обнаружить в различных областях. В статье мы остановились на анализе трёх областей, информативных с точки зрения поставленной задачи: 3250–3000 cm^{-1} – область проявления валентных колебаний связей О-Н и С-Н; 1710–1650 cm^{-1} – валентного колебания связи С=О карбонильной группы, 1240–1180 cm^{-1} – валентных колебаний связей С-О и колебаний фенильных колец.

Полосы ИКС стабильной модификации более структурированы. При переходе от стабильной фазы к метастабильной интенсивности полос ИКС уменьшаются в области 3250–3000 cm^{-1} (рис. 3) и перераспределяются с изменением температуры в областях 3250–3000, 1710–1650 и 1240–1180 cm^{-1} (см. рис. 3), что, как мы полагаем, связано с конформационными изменениями и влиянием водородной связи. При изменении температуры образца, вне зависи-

мости от фазы, внутри полосы 3250–3100 cm^{-1} , отнесённой к валентному колебанию связи О-Н, происходит перераспределение интенсивности, её контур трансформируется, что может быть связано с возникновением внешних водородных связей и, как следствие, образованием Н-комплексов. Этот процесс возможен, несмотря на наличие сильной внутренней водородной связи между атомом кислорода О13 карбонильной и атомом водорода Н12 гидроксильной групп. Относительное содержание Н-комплексов в образце может изменяться с температурой.

Анализ результатов моделирования структуры и спектров конформеров и димеров салола позволяет обосновать выдвинутые предположения. Для удобства анализа на рис. 1, 2 и в табл. 3, 4 введены обозначения: R1 и R2 – для бензольных колец, R – для соединяющего их фрагмента молекулы $\text{O}_{10}\text{-C}_8\text{-O}_{13}$, R3 – для гидроксильной группы.



Проявление конформационных изменений в спектрах. Результаты расчета частот нормальных колебаний и их интенсивностей в ИК спектрах конформеров салола представлены в табл. 3 и на рис. 3 для областей спектра 3250–3000, 1710–1650 и 1240–1180 см^{-1} . Конформер 3, реализующийся в нормальных условиях, был исходным в конформационном анализе, частоты его нормальных колебаний и интенсивности в таблице выделены курсивом.

Частота валентного колебания связи $\nu(\text{O-H})$ 3150 см^{-1} остаётся практически постоянной при изменениях конформации, а интенсивность изменяется в пределах 12%. Сильно уменьшенное значение частоты этого колебания и его аномально большая интенсивность являются теоретическим обоснованием наличия внутренней водородной связи между атомом кислорода O_{13} карбонильной группы R и атомом водорода H_{12} гидроксила. Её длина составила 1,76 Å.

В спектре стабильной фазы при 11 К в области проявления валентных колебаний связей $\nu(\text{C-H})$ (3100–3000 см^{-1}), наблюдается пик с интенсивностью, сравнимой с интенсивностью валентного колебания $\nu(\text{O-H})$. С повышением температуры, а также при переходе к метастабильной фазе интенсивность этого пика уменьшается больше, чем на порядок (см. рис. 3). Анализ результатов моделирования позволяет интерпретировать температурные изменения полосы в указанной области спектра следующим образом. В конформере 1, который имеет конфигурацию, приближающуюся к плоской, расстояние между атомом кислорода O_{13} группы R и атомом водорода H_{21} фенильного радикала R2 сокращается до 1,551 Å. Образуется ещё одна внутренняя, слабая, водородная связь за счёт обобществления протона между атомами кислорода O_{13} и углерода C_{20} фенильного кольца. Минимизированная энергия конформера 1 выше, а дипольный момент меньше, чем у других конформеров. Валентное колебание $\nu(\text{C-H})$ с частотой 3040 см^{-1} в ИК спектре конформера 1 приблизительно в 20 раз увеличивает интенсивность по сравнению с другими конформерами. По-видимому, при низкой температуре в стабильной модификации возможна реализация конформера 1 и, вероятно, его димера.

Частота валентного колебания карбонильной группы $\nu_{\text{R}}(\text{C=O})$, которому соответствует интенсивная полоса в области 1710–1650 см^{-1} ,

при конформационных переходах изменяется незначительно – в пределах 7 см^{-1} . Интенсивность при переходе от конформера 1 к конформерам 2, 3 и 4 увеличивается в 1,5 раза (см. табл. 3, рис. 3). Конформационные изменения молекулы в этой области проявляются слабо.

В большей степени изменения конформации проявляются в области 1240–1180 см^{-1} ИК спектра (см. табл. 3, рис. 3). При переходе от конформера 3 к конформерам 1 и 2 его нормальное колебание с частотой 1212 см^{-1} и большой интенсивностью уменьшается по частоте на 26 и 16 см^{-1} соответственно, а по интенсивности приблизительно в 1,7 раза. В конформере 4 его частота та же, что в конформере 3, а интенсивность увеличивается на 6%. Нормальное колебание с частотой 1168 см^{-1} увеличивается по частоте на 76 см^{-1} и 41 см^{-1} для конформеров 1 и 2 соответственно, а интенсивность возрастает приблизительно в 8,4 раза (конформер 1), в 32 раза (конформер 2) и в 4 раза (конформер 4). Результаты моделирования структуры и ИК спектров конформеров, отличающихся от исходного конформера 3, указывают на возможность их реализации в образце и являются обоснованием температурных изменений измеренных ИК спектров в областях 3250–3000, 1710–1650, 1240–1180 см^{-1} . Однако для обоснования трансформации широкой полосы 3225–3125 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию гидроксильной группы $\nu(\text{O-H})$ и менее широкой – 1700–1660 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию карбонильной группы $\nu_{\text{R}}(\text{C=O})$, этих результатов недостаточно. Поэтому их следует дополнить результатами моделирования структуры и спектров Н-комплексов салола.

Проявление внешних водородных связей в спектрах. Конформеры салола с помощью внешних водородных связей образуют Н-комплексы в виде димеров. В табл. 2, 4 и на рис. 3 представлены результаты расчета параметров димеров салола, составленных из конформеров 3, в том числе частот нормальных колебаний, и их интенсивностей в ИК спектрах. Из данных табл. 2 следует, что дипольные моменты димеров меньше, чем у молекулы мономера, при этом у циклического димера 7 дипольный момент минимален. Энергия водородной связи у него в два раза меньше, а длины водородных мостиков (3,31 и 3,29 Å) больше, чем в димерах 5 (3,26 Å) и 6 (3,18 Å).



Таблица 3

Расчитанные частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности в ИКС (I , км/моль) нормальных колебаний конформеров салолы

№	1		2		3		4		Формы колебаний*
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I	
1	3157	339,5	3154	360,7	3152	349,5	3152	346,1	$\nu_{R3}(\text{OH}), \nu_{R R3}(\text{OH})$
2	3071	5,9	3072	5,3	3076	2,9	3073	4,3	$\nu_{R2}(\text{CH})$
3	3073	4,4	3073	4,8	3073	4,6	3073	4,5	$\nu_{R1}(\text{CH})$
4	3062	8,1	3061	9,8	3061	9,2	3061	9,2	$\nu_{R1}(\text{CH})$
5	3050	32,6	3064	9,1	3060	7,8	3060	74,0	$\nu_{R2}(\text{CH})$
6	3042	258,2	3051	24,9	3051	29,2	3051	28,6	$\nu_{R2}(\text{CH})$
7	3050	18,2	3050	16,0	3050	16,6	3050	17,3	$\nu_{R1}(\text{CH})$
8	3039	63,6	3040	17,1	3040	12,6	3040	11,8	$\nu_{R2}(\text{CH})$
9	3032	8,3	3032	7,4	3031	7,3	3031	7,6	$\nu_{R1}(\text{CH})$
10	3028	18,0	3030	0,05	3030	0,2	3031	0,3	$\nu_{R2}(\text{CH})$
11	1682	174,2	1675	248,7	1680	267,6	1679	263,9	$Q_R(\text{O}=\text{C}), Q_{RR1}(\text{CC}), \gamma_{R1R}(\text{CC}-\text{O}), \gamma_{R1R}(\text{CCC}), \gamma_{R1R}(\text{CCC}), Q_R(\text{C}-\text{O}), \beta_{R1R3}(\text{COH})$
12	1639	44,9	1640	31,9	1640	41,0	1640	39,7	$Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{HCC}), \beta_{R1R3}(\text{COH}), \gamma_{R1}(\text{CCC}), \gamma_{R1R3}(\text{CCC}), \gamma_{R1R3}(\text{CCO}), Q_R(\text{O}=\text{C}), \nu_{RR3}(\text{OH})$
13	1631	130,0	1629	35,6	1623	14,1	1624	16,8	$Q_{R2}(\text{CC}), \beta_{R2}(\text{HCC}), \gamma_{R2}(\text{CCC}), \gamma_{R2R}(\text{CCO})$
14	1624	4,8	1623	14,4	1620	22,7	1619	18,9	$Q_{R2}(\text{CC}), \beta_{R2}(\text{HCC}), \gamma_{R2}(\text{CCC}), \gamma_{R2R}(\text{CCO})$
15	1606	79,9	1606	82,4	1606	83,0	1606	81,9	$\beta_{R1R3}(\text{COH}), \beta_{R1}(\text{HCC}), Q_{R1}(\text{CC}), \nu_{R R3}(\text{OH}), \gamma_{R1R3}(\text{CCO}), \gamma_{R1}(\text{CCC})$
16	1539	309,2	1523	89,1	1512	60,2	1511	62,1	$\beta_{R2}(\text{HCC}), Q_{R2}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{HCC}), Q_{R2R}(\text{CO}), Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1R3}(\text{COH})$
17	1505	103,1	1505	96,1	1504	104,0	1505	97,5	$\beta_{R1}(\text{HCC}), \beta_{R1R3}(\text{COH}), \nu_{R R3}(\text{OH}), Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R2}(\text{HCC}), Q_{R1R3}(\text{CO})$
18	1481	40,7	1480	40,4	1480	32,6	1481	28,1	$\beta_{R1}(\text{HCC}), Q_{R1R3}(\text{CO}), Q_{R1}(\text{CC}), \gamma_{R1}(\text{CCC}), \gamma_{R1R1}(\text{CCC}), Q_R(\text{C}=\text{O})$
19	1476	2,7	1475	1,1	1474	1,8	1472	2,2	$\beta_{R2}(\text{HCC}), Q_{R2}(\text{CC})$
20	1413	142,0	1412	134,0	1412	141,8	1413	140,6	$\beta_{R1R3}(\text{COH}), \nu_{R R3}(\text{OH}), \beta_{R1}(\text{CCH}), Q_{R1}(\text{CC}), Q_{R1}(\text{CC}), Q_{R1R1}(\text{CC})$
21	1349	1,1	1350	13,0	1352	71,5	1351	59,2	$Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{CCH}), Q_{R1R1}(\text{CC}), \gamma_{R1R}(\text{CC}=\text{O}), Q_{R1R3}(\text{CO}), Q_R(\text{C}-\text{O}), \gamma_{R1}(\text{CCC})$
22	1337	0,1	1355	53,6	1337	18,5	1333	2,7	$\beta_{R2}(\text{CCH}), Q_{R2}(\text{CC})$
23	1315	160,6	1317	242,0	1321	188,6	1320	289,2	$Q_{R1R3}(\text{CO}), \beta_{R2}(\text{CCH}), \beta_{R1}(\text{CCH}), Q_{R1R1}(\text{CC}), Q_R(\text{C}-\text{O}), \gamma_{R1}(\text{CCC}), Q_{R2}(\text{CC}), \gamma_{R1R}(\text{CC}=\text{O}), \gamma_{R1R3}(\text{CCO}), \gamma_R(\text{O}-\text{C}=\text{O}), \gamma_{R1}(\text{CCC}), \gamma_{R1R1}(\text{CCC}), \gamma_{R2}(\text{CCO})$



Окончание табл. 3

№	1		2		3		4		Формы колебаний*
	v	I	v	I	v	I	v	I	
44	841	0,3	840	0,5	835	1,8	835	2,6	$\chi_{R2}(CCCH), \chi_{R2}(HCCH), \gamma_{R2}(COC), \gamma_{R1R}(CC-O), \gamma_{R}(O-C=O), Q_{R}(C-O), \chi_{R2R}(OCCC), Q_{R2R}(CO), \chi_{R2R}(COCC), \gamma_{R1}(CCC)$
45	829	0,5	832	0,3	824	0,5	825	0,2	$\chi_{R2R}(OCC), \chi_{R2}(CCCH), \chi_{R2}(HCCH)$
46	802	10,1	802	11,1	803	8,4	804	9,9	$Q_{R2R}(CO), \gamma_{R2}(CCC), Q_{R1}(CC), Q_{R2}(CC), \gamma_{R1}(CCC), \beta_{R2}(HCC), Q_{R1R3}(CO), \gamma_{R1R}(CC=O)$
47	773	1,3	775	4,2	775	3,7	774	1,2	$\chi_{R1}(CCCH), \chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R1R}(CCCH), \chi_{R1R}(CCC=O), \chi_{R1R}(CCC-O), \chi_{R2R}(CO-C=O), \chi_{R1R3}(CCCC), \chi_{R1R3}(HCCO), \chi_{R1}(HCCH), \chi_{R1}(HCC), \chi_{R1}(CCCC), \chi_{R1}(CCCC), \chi_{R1R}(CCCC)$
48	748	73,2	748	40,3	751	118,9	750	102,9	$\chi_{R1}(CCCH), \chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R1R3}(CCCC), \chi_{R1R3}(HCCO), \chi_{R1R}(CCC=O), \chi_{R1}(HCCH), \chi_{R1}(CCCC), \chi_{R2}(HCCC), \chi_{R2R}(CO-C=O), \chi_{R1R}(CCCH), \chi_{R2R}(OCC), \chi_{R2R}(COCC), \chi_{R1R}(CCC-O)$
49	755	85,1	753	110,7	747	21,9	743	37,2	$\chi_{R2}(CCCH), \chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R2R}(OCC), \chi_{R2}(CCCC), \chi_{R1}(CCCH), \chi_{R1R3}(CCCC), \chi_{R1R3}(HCCO), \chi_{R1R3}(COCC)$
50	731	56,2	734	56,8	736	53,9	735	48,3	$\chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R1R}(CCC=O)$
51	673	11,3	697	12,1	688	15,3	690	14,3	$\chi_{R2}(CCCH), \chi_{R2}(CCCC), \chi_{R2R}(COCC)$
52	684	3,5	686	2,0	686	3,5	685	5,0	$\chi_{R2R}(CO-C=O), \chi_{R1}(CCCC), \chi_{R1}(CCCH), \chi_{R1R}(CCC=O), \chi_{R1R}(CCC-O), \chi_{R1R3}(CCCC), \chi_{R1R3}(COCC), \chi_{R1R}(CCC-O), \chi_{R1R}(CCCC), \chi_{R2R}(CCCC)$
53	680	16,5	672	15,1	671	15,6	669	19,5	$\gamma_{R1}(CCC), \chi_{R2}(CCCC), \gamma_{R1R3}(OH), \beta_{R1}(CCH), \gamma_{R}(O-C=O), \gamma_{R1R}(CC=O), Q_{R1R}(CC), Q_{R1}(CC), \chi_{R2}(CCCH), \gamma_{R1R}(CCC), \gamma_{R2R}(COC), \chi_{R2R}(OCCC)$
54	620	0,4	618	1,0	616	0,6	617	0,1	$\gamma_{R2}(CCC), \beta_{R2}(HCC)$

Примечание. *Здесь и в табл. 4 использованы обозначения координат: q, Q, – валентные колебания связей; $\alpha, \beta, \gamma, \nu$ – плоские деформационные колебания; χ – неплоские деформационные колебания.

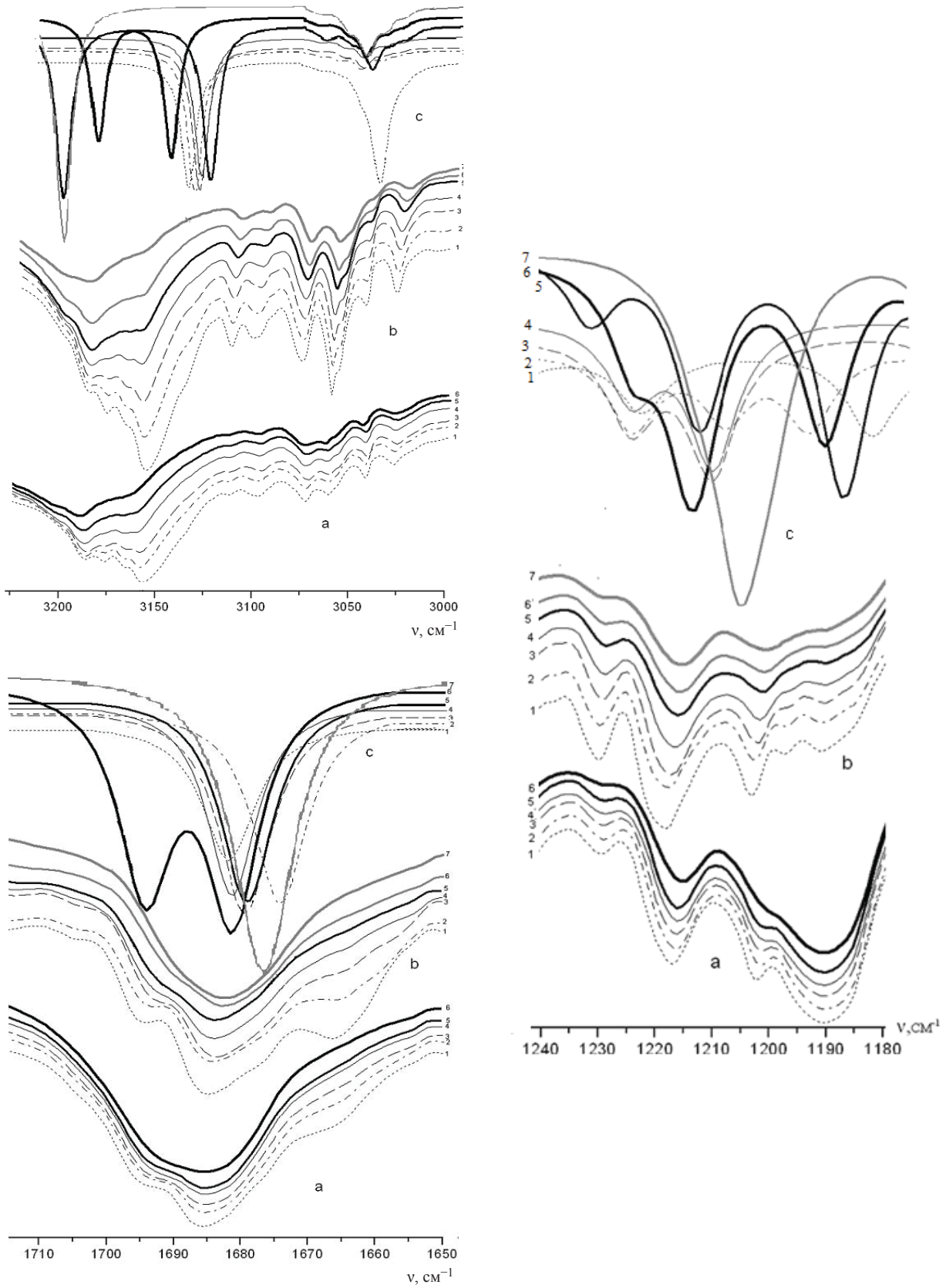


Рис. 3. ИК спектры салола, измеренные при температуре, К: 11 (1), 70 (2), 110 (3), 150 (4), 190 (5), 210 (6а), 230 (6б), 298 (7) (а – метастабильная фаза, б – стабильная фаза) и рассчитанные (с) (конформеры (1–4), димеры (5–7))



Таблица 4

Рассчитанные частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности в ИКС (I , км/моль) нормальных колебаний конформера 3 салолы и его димеров

№	Молекула		Димер 5		Димер 6		Димер 7		Формы колебаний
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I	
1	3152	349,5	3151	377,0	3168	378,1	3205	501,3	$q_{R3}(\text{OH}), q_{RR3}(\text{O}\dots\text{H})$
			3226	418,7	3206	333,2	3238	204,5	
11	1680	267,6	1679	251,3	1682	292,6	1680	640,2	$Q_R(\text{O}=\text{C}), Q_{R1}(\text{CC}), \gamma_{R1R}(\text{CC}-\text{O}), \gamma_{R1}(\text{CCC}), Q_R(\text{C}-\text{O}), \beta_{R1R3}(\text{COH})$
			1689	398,1	1694	258,3	1687	10,3	
26	1226	277,9	1191	756,2	1192	560,3	1202	338,0	$q_{RR3}(\text{O}\dots\text{H}), \beta_{R1}(\text{CCH}), Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1R3}(\text{COH}), Q_R(\text{C}-\text{O}), Q_{R1}(\text{CC})$
			1232	219,0	1224	281,7	1207	874,4	
27	1212	426,8	1213	271,1	1213	206,3	1211	18,7	$Q_{R2R}(\text{CO}), \beta_{R2}(\text{CCH}), Q_R(\text{C}-\text{O})$
			1215	287,5	1215	548,7	1214	212,6	

Широкая полоса ИК спектра в области $3250\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ содержит не менее четырёх пиков, которые чётко проявляются при низкой температуре в обеих фазах. Её низкочастотный пик интенсивнее высокочастотного. В спектре стабильной фазы эта полоса обладает большей интенсивностью. С повышением температуры форма полосы трансформируется в обеих фазах одинаковым образом за счёт перераспределения интенсивности между её пиками: интенсивность низкочастотного уменьшается, а высокочастотного – растёт. Существуют температуры (110 К в метастабильной фазе и 150 К – в стабильной), при которых интенсивности обоих пиков одинаковы (см. рис. 3). Результаты моделирования ИК спектров димеров качественно согласуются с данными эксперимента в этой области. При переходе от молекулы к димеру 5 частоты колебаний расщепляются на две компоненты. Одно из колебаний $q_{RR3}(\text{O}-\text{H})$ практически не изменяется по частоте и интенсивности, а второе сдвигается на 74 см^{-1} в высокочастотную сторону спектра, увеличивая интенсивность примерно на 10%. В димере 6 валентные колебания $q_{RR3}(\text{O}-\text{H})$ сдвигаются в высокочастотную сторону на 16 и 54 см^{-1} , интенсивность первого не изменяется, а второго уменьшается примерно на 13%. В циклическом димере 7 оба колебания $q_{RR3}(\text{O}-\text{H})$ сдвинуты в высокочастотную область на 53 и 86 см^{-1} . Первое увеличивает интенсивность на 32%, второе уменьшает на 46%. Таким образом, наличие нескольких пиков в широкой полосе $3250\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ измеренного спектра согласно результатам моделирования есть проявление межмолекулярных водородных связей в салоле, которые объединяют молекулы в димеры нескольких типов. Перераспределение интенсивности

между пиками полосы с ростом температуры определяется изменением процентного содержания димеров, различающихся строением.

Изменение формы полосы в области $1700\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ ИК спектров стабильной и метастабильной фаз также можно объяснить на основе результатов моделирования для димеров. Как выяснилось, образование димеров оказывает заметное влияние на валентное колебание $Q_R(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы. В спектре димера 5 этому колебанию соответствует дублет с частотами, на 9 см^{-1} больше и на 1 см^{-1} меньше, чем в молекуле. Интенсивность первой компоненты возрастает на треть, второй практически не изменяется. В спектре димера 6 частоты компонент дублета на 2 и 14 см^{-1} больше, чем в молекуле, а интенсивности остаются практически без изменений. В спектре димера 7 одна из компонент дублета не изменяется по частоте, а по интенсивности возрастает в 2,4 раза, другая возрастает на 7 см^{-1} по частоте и уменьшается по интенсивности в 26 раз (см. табл. 4, рис. 3). Эти результаты в их совокупности качественно согласуются с экспериментальными данными по спектрам.

Наличие некоторых пиков в области $1240\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3) также может быть обусловлено образованием димеров. Наиболее заметное влияние водородной связи в этой области испытывает нормальное колебание конформера 7 с частотой 1226 см^{-1} , делокализованное по валентным и деформационным координатам структурных элементов R, R1, R3. При димеризации его спектральная полоса расщепляется. Частота одной из компонент уменьшается на 35 см^{-1} в димере 5, на 37 см^{-1} в димере 6 и на 24 см^{-1} в димере 7, интенсивности компоненты возрастают в 2,7, 2 и 1,2 раза соответственно.



Частота второй компоненты увеличивается на 6 см^{-1} в димере 5 и уменьшается на 2 и 19 см^{-1} в димерах 6 и 7 соответственно. При этом в димерах 5 и 6 изменение интенсивности этого колебания незначительно, а в димере 7 она возрастает в 3,1 раза. В эту же область попадают дублеты в спектрах димеров, соответствующие нормальному колебанию конформера 3 с частотой 1212 см^{-1} . Расстояние между компонентами не превосходит 3 см^{-1} , а интенсивности заметно изменяются: у низкочастотной составляющей интенсивность уменьшается в 1,6 раза в димере 5, в 2,1 раза в димере 6 и в 22,5 раза в димере 7. Эти данные дают основание связать трансформацию ИК спектра в области $1240\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ при полиморфном переходе и повышении температуры с изменением процентного содержания в образце димеров 5, 6, 7, образованных конформерами.

Заключение

На основе анализа ИК спектров стабильной и метастабильной модификаций салола, измеренных в температурном интервале $11\text{--}300\text{ К}$, и результатов построения структурно-динамических моделей его конформеров и Н-комплексов методом ТФП ВЗЛР/6–31G (d) обосновано наличие конформеров, внутренних и внешних водородных связей в образце.

Установлена возможность реализации в образце конформеров, различающихся углом поворота фенильного кольца вокруг связи $\text{C}_8\text{--O}_{10}$ относительно остальной её части, в обеих полиморфных модификациях.

Температурные изменения ИК спектров сопровождаются изменениями конформационного состава образца.

При низкой температуре (11 К) в стабильной модификации образуется ещё одна внутримолекулярная слабая водородная связь за счёт обобществления атома водорода H_{21} между атомами углерода C_{20} фенильного кольца и кислорода O_{13} карбонильной группы в конформере, конфигурация которого приближается к плоской.

Установлено, что конформеры молекулы салола с помощью внешних слабых водородных связей могут объединяться в димеры, различающиеся строением. Температурные изменения ИК спектров полиморфных модификаций салола сопровождаются изменением их процентного содержания в образце.

Авторы признательны Ю. И. Наберухину, О. В. Гринёвой и В. Г. Авакяну за проявленный интерес к результатам проведённых исследований и стимулирующие замечания, которые были учтены при подготовке данной статьи.

Список литературы

1. Ramos J. M., Correia N. T., Dioglo H. P. Vitrification, nucleation and crystallization in phenyl-2-hydroxybenzoate (salol) studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC) // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6, № 4. P. 793–798.
2. Hinze G., Brace D. D., Gottke S. D., Fayer M. D. Orientational Dynamics in Supercooled Liquids near T_c and Comparison with Ideal Mode-Coupling Theory // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84, № 11. P. 2437–2441.
3. Baran J., Davydova N. A. First-order phase transitions from poles in asymptotic representations of partition functions // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 81, № 3. P. 031503 (1-6).
4. Hanuza J., Sasiadek W., Michalski J., Lorenc J., Marczka M., Kaminslii A. A., Butashin A. V., Klapper H., Hulliger J., Mohmed Abudelrhman F. A. Polarized Raman and infrared spectra of the salol crystal—chemical quantum calculations of the vibrational normal modes // Vibrational Spectroscopy. 2004. Vol. 34. P. 253–266.
5. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
6. Попл Дж. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
7. Adamo C., Barone V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 664–675.
8. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.



ХРОНИКА

К 10-ЛЕТИЮ ФАКУЛЬТЕТА НАНО- И БИМЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ



С. Б. Вениг

Даже за такой малый срок, как 10 лет, все равно набирается много событий, статистических данных, мероприятий. Формат статьи не позволяет подробно останавливаться на детальном описании динамики развития факультета, поэтому я остановлюсь на двух состояниях: начальном и конечном.

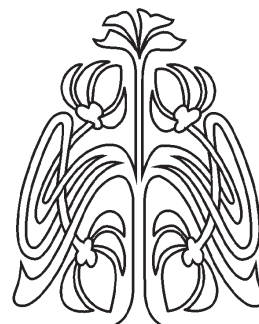
Впервые идея о создании в Саратовском государственном

университете (СГУ) факультета, ведущего подготовку специалистов в области нанотехнологий, возникла на совещании представителей СГУ, институтов РАН и академиков К. В. Фролова, Г. И. Марчука, Ю. В. Гуляева в феврале 2004 года. На этой встрече обсуждался вопрос о включении СГУ в эксперимент по подготовке специалистов по направлению «Нанотехнология». Это предложение было конкретизировано на совещании по вопросам концепции развития нанотехнологии в Саратовском регионе, проводимом министерством промышленности Саратовской области 9 ноября 2004 года.

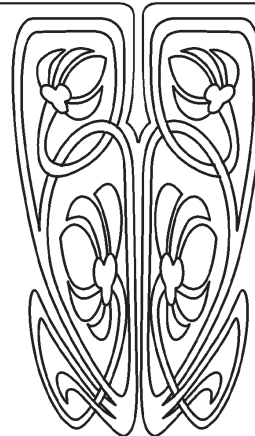
Детализированное предложение об открытии факультета нано- и биомедицинских технологий поступило на рассмотрение учебно-методической комиссии Ученого совета СГУ, получило одобрение и было принято Ученым советом СГУ (протокол № 11 от 21.12.04). На основании решения Ученого совета СГУ факультет нано- и биомедицинских технологий был открыт приказом ректора № 96-В от 21.02.2005 года.

С 1 сентября 2005 года на факультет были зачислены первые абитуриенты и переведены студенты, обучавшиеся на соответствующих специальностях физического и механико-математического факультетов.

При создании перед факультетом были поставлены задачи подготовки специалистов и расширения научных исследований



ПРИЛОЖЕНИЯ





в области микро- и наноэлектроники, нанотехнологий, материаловедения и биомедицины.

В 2005 году на факультете помимо переведенных с физического факультета кафедр физики твердого тела и физики полупроводников были организованы три новых кафедры: материаловедения, технологии и управления качеством, медицинской физики, динамического моделирования и биомедицинской инженерии (на базе СФ ИРЭ РАН). Общее штатное расписание ППС составило 24,5 шт. единицы. В числе преподавателей было 12 докторов и 21 кандидат наук. Прием составил 90 студентов, а всего в 2005/06 учебном году на факультете обучались 369 студентов и реализовывалось 9 образовательных программ. Факультет располагал одной аудиторией под деканат, четырьмя учебными аудиториями и кафедральными помещениями.

Что же представляет факультет сегодня?

Начнем со структуры и общих организационных положений

В настоящий момент на факультете 10 кафедр, 6 учебно-научных лабораторий, 3 дисплейных класса, 8 учебных аудиторий, расположенных в 3-, 4-, 5-, 8-м корпусах и в колледже радиоэлектроники им. П. Н. Яблочкова. Были открыты базовые кафедры: «Технология материалов» в СФ ИРЭ, «Инноватика» в Министерстве промышленности и энергетики Саратовской области, «Твердотельная СВЧ электроника» в ЗАО «НПЦ Алмаз-Фазотрон», «Микро- и наноэлектроника» в ОАО «НПП Контакт» и «Сорбционные материалы» в ООО «Наносорбент». Сформированы ученый совет факультета, студенческий совет, профсоюзная организация, приемная комиссия. В 2006 году проведен конкурс на изображение эмблемы факультета, а в 2007 году принято решение о праздновании дня факультета во Всемирный день качества (второй четверг ноября), во время которого проводится посвящение в студенты первокурсников факультета. Оформлены информационные стенды для расписания, объявлений деканата, приемной комиссии и студсовета.



Контингент студентов и образовательные программы

В 2015/16 учебном году на факультете на дневном и заочном отделениях обучаются свыше 600 студентов по 6 направлениям бакалавриата и 4 направлениям магистратуры. Студенты имеют возможность получить дополнительное образование по программе «Переводчик в сфере профессиональной коммуникации».

Профессорско-преподавательский состав

В 2015/16 учебном году на факультете работают 89 преподавателей (50 преподавателей на основных ставках). В их числе 26 профессоров, 45 доцентов, 26 докторов наук, 50 кандидатов наук. Остепененность преподавателей факультета – 85%. Средний возраст преподавателей факультета составляет 49 лет, причем старше 60 – 33%, а моложе 40 – 37% преподавателей.

Научно-исследовательская работа

Сотрудники и студенты факультета активно участвуют в научно-исследовательской работе. Высока публикационная активность, индекс цитирования, грантовая активность. По количеству публикаций, объему НИОКР факультет входит в тройку лидеров по университету. Преподаватели факультета играют ведущую роль в реализации мегагранта «Дистанционные управляющие системы для тераностики». Конференции, которые организуются на факультете, имеют уже давние традиции, широко известны и признаются как в России, так и за рубежом. Например, конференция «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине», ставшая базовой для конкурсов У.М.Н.И.К., в 2015 году проведена в 10-й раз. Прошли 7-я международная конференция по криминалистическому исследованию оружия, 6-я международная конференция «Наночастицы, наноструктурированные покрытия и микроконтейнеры: технологии, свойства, применения».

Социальная, воспитательная и профориентационная работа

Факультет активно и успешно участвует в общественной жизни университета. Постоянно



студенты факультета побеждают в одной из номинаций смотра художественной самодеятельности. Студенты и преподаватели выигрывали и становились призерами университетских спартакиад. Студсовет факультета признавался одним из лучших в университете.

На факультете работает общество любителей астрономии, а летом студенты регулярно выезжают играть в «Борьбу за флажки». Под руководством преподавателей факультета работает «Лицей полупроводниковой электроники»

в лицее № 37 и его филиал в школе № 9 г. Аткарска, преподаватели факультета участвуют в работе жюри городских и областных олимпиад школьников по физике.

Таким образом, за десять лет факультет стал одним из крупнейших, ведущих и динамично развивающихся факультетов университета.

С. Б. Вениг,
доктор физико-математических наук,
профессор, декан факультета
nano- и биомедицинских технологий СГУ



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Анищенко Вадим Семенович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, кафедра радиофизики и нелинейной динамики, зав. кафедрой, профессор. E-mail: wadim@info.sgu.ru

Аткин Всеволод Станиславович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, аспирант. E-mail: ceba91@list.ru

Бабков Лев Михайлович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, зав. кафедрой теоретической физики, профессор. E-mail: babkov@sgu.ru

Башкатов Алексей Николаевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, Научно-образовательный институт оптики и биофотоники, доцент; Томский государственный университет, лаборатория биофотоники, старший научный сотрудник. E-mail: a.n.bashkatov@mail.ru

Безручко Борис Петрович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, базовая кафедра динамического моделирования и биомедицинской инженерии в Саратовском филиале Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, зав. кафедрой, профессор. E-mail: bezruchkobp@gmail.com

Березин Валентин Иванович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, кафедра прикладной физики, профессор.

Березин Кирилл Валентинович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, кафедра оптики и биофотоники, профессор. E-mail: berezinkv@yandex.ru

Бучарская Алла Борисовна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, НИИ фундаментальной и клинической уронефрологии, заместитель директора по научно-исследовательской работе. E-mail: allaalla_72@mail.ru

Вениг Сергей Борисович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, декан, профессор. E-mail: sergey.venig@gmail.com

Гребенников Александр Иванович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения,

технологии и управления качеством, учебно-научная лаборатория технологии материалов и покрытий, зав. лабораторией. E-mail: grebennikovai@info.sgu.ru

Генина Элина Алексеевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, Научно-образовательный институт оптики и биофотоники, доцент; Томский государственный университет, лаборатория биофотоники, старший научный сотрудник. E-mail: eagenina@optics.sgu.ru

Давыдова Надежда Александровна – Институт физики НАН Украины (Киев), ведущий научный сотрудник, профессор. E-mail: davydova@iop.kiev.ua

Ивлиева Ирина Валерьевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет кафедра теоретической физики, аспирант. E-mail: babkov@sgu.ru

Кисин Владимир Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, профессор. E-mail: kisin@sgu.ru

Кондратьева Ольга Юрьевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, ассистент; учебная лаборатория информационного обеспечения, зав. лабораторией. E-mail: elka@sgu.ru

Маляр Иван Владиславович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, доцент. E-mail: imalyar@yandex.ru

Маслякова Галина Никифоровна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, НИИ фундаментальной и клинической уронефрологии, директор; кафедра патологической анатомии, зав. кафедрой, профессор. E-mail: gmaslyakova@yandex.ru

Машинский Константин Викторович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, базовая кафедра компьютерной физики и метаматериалов в Саратовском филиале Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, аспирант. E-mail: konstantin-m92@yandex.ru.

Махди Одай Салман Махди – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, аспирант. E-mail: mahdi_o.s_1980@yahoo.com



Наволокин Никита Александрович – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра патологической анатомии, кафедра общей биологии, фармакогнозии и ботаники, аспирант. E-mail: navolokin1@rambler.ru

Новосёлов Владимир Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, кафедра прикладной физики, доцент.

Новосёлова Анна Владимировна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, кафедра прикладной физики, магистрант; базовая кафедра компьютерной физики и метаматериалов в Саратовском филиале Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, ведущий инженер. E-mail: nusenana1975@mail.ru

Попов Вячеслав Валентинович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, базовая кафедра компьютерной физики и метаматериалов в Саратовском филиале Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, профессор. E-mail: popov@soire.renet.ru

Правдин Александр Борисович – Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, физический факультет, Научно-образовательный институт оптики и биофотоники, доцент. E-mail: pravdinab@mail.ru

Ревзина Елена Мстиславовна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, базовая кафедра «Инноватика» в Министерстве промышленности и энергетики Саратовской области, доцент. E-mail: lesya16@bk.ru

Сидак Елена Владимировна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, базовая кафедра динамического моделирования и биомедицинской инженерии в Саратовском филиале Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, ассистент. E-mail: sidakelena@yandex.ru

Синёв Илья Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, доцент. E-mail: SinevIV@info.sgu.ru

Смирнов Андрей Владимирович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, кафедра материаловедения, технологии и управления качеством, ассистент. E-mail: smirnov-sgu@yandex.ru

Смирнов Дмитрий Алексеевич – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, факультет нано- и биомедицинских технологий, базовая кафедра динамического моделирования и биомедицинской инженерии в Саратовском филиале Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, ведущий инженер. E-mail: smirnovda@yandex.ru

Терентюк Георгий Сергеевич – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, НИИ фундаментальной и клинической уронефрологии, старший научный сотрудник. E-mail: vetklinika@front.ru

Тучин Валерий Викторович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, Научно-образовательный институт оптики и биофотоники, директор; кафедра оптики и биофотоники, профессор; Томский государственный университет, лаборатория биофотоники; Институт точной механики и управления РАН (Саратов), лаборатория лазерной диагностики технических и живых систем, заведующий лабораторией; МНОЦ «Фотоника» при Саратовском государственном университете, директор. E-mail: tuchin@sgu.ru

Фатеев Денис Васильевич – Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, лаборатория фотоники, старший научный сотрудник. E-mail: fateevdv@yandex.ru.

Хлебцов Николай Григорьевич – Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), лаборатория нанобиотехнологии, зав. лабораторией профессор. E-mail: khlebtsov@ibppm.ru

Хлебцов Борис Николаевич – Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), лаборатория нанобиотехнологии, ведущий научный сотрудник. E-mail: bkhl@ibppm.sgu.ru

Хохлов Артур Вениаминович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, кафедра радиофизики и нелинейной динамики, профессор. E-mail: hohlov@info.sgu.ru

Чернавина Мария Леонидовна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, кафедра прикладной физики, магистрант. E-mail: snake-naja@mail.ru

Швачкина Марина Евгеньевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, кафедра оптики и биофотоники, аспирант. E-mail: marevash@mail.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Atkin Vsevolod Stanislavovich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Science, Technology and Quality Management, Graduate Student. E-mail: ceba91@list.ru

Anishchenko Vadim Semenovitch – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Radiophysics and Nonlinear Dynamics, Professor. E-mail: wadim@info.sgu.ru

Babkov Lev Mikhailovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Theoretical Physics, Head of Department, Professor. E-mail: babkov@sgu.ru

Bashkatov Aleksey Nikolaevich – Saratov State University, Faculty of Physics, Research and Educational Institute of Optics and Biophotonics, Associate Professor; Tomsk State University, Laboratory of Biophotonics, Senior Researcher. E-mail: a.n.bashkatov@mail.ru

Berezin Valentine Ivanovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Applied Physics, Professor.

Berezin Kirill Valentinovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Optics and Biophotonics, Professor. E-mail: berezinkv@yandex.ru

Bezruchko Boris Petrovich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Base Department of Dynamic Modeling and Biomedical Engineering at Saratov Branch of Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Head of Department. E-mail: bezruchkobp@gmail.com

Bucharskaya Alla Borisovna – Saratov State Medical University, Institute of Fundamental and Clinical Urology, Deputy Director for Research Work. E-mail: allaalla_72@mail.ru

Chernavina Mariya Leonidovna – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Applied Physics, Master's Student. E-mail: snake-naja@mail.ru

Davydova Nadezhda Alexandrovna – Institute of Physics, NAS of Ukraine (Kiev), Leading Researcher, Professor. E-mail: davydova@iop.kiev.ua

Fateev Denis Vasil'evich – Saratov Branch of Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Laboratory of Photonics, Researcher. E-mail: fateevdv@yandex.ru

Grebennikov Alexander Ivanovich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Science, Technology and Quality Management, Coating and Materials Engineering Research Laboratory, Head of Laboratory. E-mail: grebennikovai@info.sgu.ru

Genina Elina Alekseevna – Saratov State University; Faculty of Physics, Education and Research Institute of Optics and Biophotonics, Associate Professor; Tomsk State University, Laboratory of Biophotonics, Senior Researcher. E-mail: eagenina@optics.sgu.ru

Hohlov Artur Veniaminovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Radiophysics and Nonlinear Dynamics, Professor. E-mail: hohlov@info.sgu.ru

Ivlieva Irina Valer'evna – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Theoretical Physics, Graduate Student. E-mail: babkov@sgu.ru

Kisin Vladimir Vladimirovich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Science, Technology and Quality Management, Professor. E-mail: kisin@sgu.ru

Khlebtsov Nikolay Grigor'evich – Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, Head of Laboratory of Nanobiotechnology, Professor. E-mail: khlebtsov@ibppm.ru

Khlebtsov Boris Nikolaevich – Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Russian Academy of Sciences, Laboratory of Nanobiotechnology, Leading Researcher. E-mail: bkhl@ibppm.sgu.ru

Kondrateva Olga Yurevna – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Science, Technology and Quality Management, Assistant; Head of Laboratory of Information Support. E-mail: elka@sgu.ru

Maslyakova Galina Nikiforovna – Saratov State Medical University, Department of Pathological Anatomy, Head of Department; Institute of Fundamental and Clinical Urology, Director, Professor. E-mail: gmaslyakova@yandex.ru

Malyar Ivan Vladislavovich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Science, Technology and Quality Management, Associate Professor. E-mail: imalyar@yandex.ru

Mashinsky Konstantin Viktorovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Base Department of Computer Physics and Metamaterials at Saratov Branch of Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Graduate Student. E-mail: konstantin-m92@yandex.ru

Mahdi Oday Salman Mahdi – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Science, Technology and Quality Management, Graduate Student. E-mail: mahdi_o.s_1980@yahoo.com



Navolokin Nikita Aleksandrovich – Saratov State Medical University, Department of Pathological Anatomy, Department of General Biology, Botany and Pharmacognosy, Graduate Student. E-mail: navolokin1@rambler.ru

Novoselov Vladimir Vladimirovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Applied Physics, Associate Professor.

Novoselova Anna Vladimirovna – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Applied Physics, Undergraduate Student; Base Department of Computer Physics and Metamaterials, Leading Engineer. E-mail: nusena1975@mail.ru

Popov Vyacheslav Valentinovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Department of Computer Physics and Physics Faculty of Metamaterials at Saratov Branch of Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Professor. E-mail: popov@soire.renet.ru

Pravdin Aleksandr Borisovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Research and Educational Institute of Optics and Biophotonics, Associate Professor. E-mail: pravdinab@mail.ru

Revzina Elena Mstislavovna – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Base Department of Innovations in Ministry of Industry and Energy of the Saratov Region, Associate Professor. E-mail: lesya16@bk.ru

Shvachkina Marina Evgenyevna – Saratov State University, Faculty of Physics, Research and Educational Institute of Optics and Biophotonics, Graduate Student. E-mail: marevesh@mail.ru

Sinyov Ilya Vladimirovich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Sci-

ence, Technology and Quality Management, Associate Professor. E-mail: SinevIV@info.sgu.ru

Sidak Elena Vladimirovna – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Base Department of Dynamic Modeling and Biomedical Engineering, Assistant. E-mail: sidakelena@yandex.ru

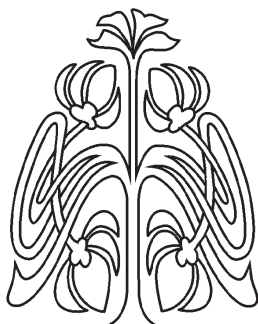
Smirnov Andrey Vladimirovich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Science, Technology and Quality Management, Assistant. E-mail: smirnov-sgu@yandex.ru

Smirnov Dmitriy Alekseevich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Base Department of Dynamic Modeling and Biomedical Engineering, Leading Engineer. E-mail: smirnovda@yandex.ru

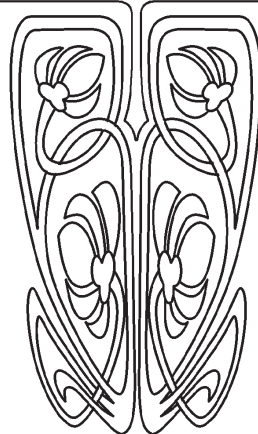
Terentyuk Georgy Sergeevich – Saratov State Medical University, Institute of Fundamental and Clinical Urology, Senior Researcher. E-mail: vetklinika@front.ru

Tuchin Valeriy Viktorovich – Saratov State University, Faculty of Physics, Education and Research Institute of Optics and Biophotonics, Director; Department of Optics and Biophotonics, Professor; Institute of Precision Mechanics and Control, Russian Academy of Sciences (Saratov), Head of the Laboratory of Laser Diagnostics and Technology of Living Systems; Tomsk State University, Laboratory of Biophotonics; International Scientific and Educational Center of Optical Technologies in Industry and Medicine «Photonica» on Saratov State University, Director. E-mail: tuchin@sgu.ru

Venig Sergey Borisovich – Saratov State University, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Department of Material Science, Technology and Quality Management, Dean, Professor. E-mail: sergey.venig@gmail.com



ПОДПИСКА



Подписка на I полугодие 2016 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36015,
раздел 39 «Физико-математические науки. Химические науки».
Журнал выходит 4 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) 51-45-49, 52-26-89; факс (845-2) 27-85-29;

e-mail: fizika.sgu@bk.ru

Цена свободная.